

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in
Analisi e Gestione dell'Ambiente

Geochimica dei sedimenti del lago della Diga di Ridracoli e delle aree circostanti.

Tesi di laurea in: Caratterizzazione Geochimica di Materiali Contaminati

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da

Giorgia Fantini

Correlatore

Prof. Ivo Vasumini

III sessione
Anno Accademico 2013/2014

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Diga di Ridracoli	5
1.1.1	Tipologie di dighe	7
1.1.2	L'Aquedotto della Romagna	9
1.1.3	Caratteristiche strutturali	14
1.2	Inquadramento territoriale	17
1.2.1	Idrografia	18
1.2.2	Geologia	21
1.2.3	Suolo	27
1.2.4	Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi, Monte Falterona e Campigna	37
1.3	Sedimenti	41
1.3.1	Quadro normativo e <i>sediment quality guidelines</i>	43
2	Obiettivo	48
3	Dati e Metodi	49
3.1	Campionamento sedimenti	49
3.2	Analisi dei sedimenti	55
3.2.1	Analisi granulometrica con sedigrafo	55
3.2.2	Analisi elementare CHN	57
3.2.3	Spettrometria di fluorescenza ai raggi X (XRF)	59
3.2.4	Determinazione della Loss On Ignition (L.O.I.)	62
3.2.5	Analisi con pretrattamento in Acqua regia e lettura con ICP-MS	62
3.3	Trattamento e analisi dei dati	63
4	Risultati e discussione	65
4.1	Analisi statistiche	65
4.1.1	Differenze analisi in acqua regia e XRF	77
4.2	Fattori di controllo dei metalli nei sedimenti	79
4.2.1	Granulometria	79
4.2.2	Elementi principali	85
4.2.3	Carbonio organico	99

4.3	Valori di fondo e elementi di importanza ambientale	107
4.4	Mappe	122
4.4.1	Campioni fluviali	122
4.4.2	Campioni del lago di Ridracoli	146
5	Conclusioni	177
6	Bibliografia	179

1 Introduzione

L'acqua è un elemento prezioso e di importanza vitale per l'uomo e per la sua sopravvivenza e ha per questo avuto sempre un ruolo fondamentale nelle sue scelte di vita. La maggior parte degli insediamenti sorgono infatti, fin dalle origini, vicini a luoghi aventi disponibilità d'acqua. Negli ultimi tre secoli la domanda d'acqua è sempre stata crescente pur non avendo una distribuzione equa: il clima delle varie zone del pianeta e le variazioni stagionali non sono in grado infatti di garantire un efficiente uso dei fiumi e delle risorse idriche. Con il successivo inurbamento si è sempre più andati alla ricerca di metodi di approvvigionamento idrico e di riserva nei casi in cui tale risorsa non fosse immediatamente o sufficientemente disponibile, grazie alla costruzione di dighe e reti di acquedotti.

La Diga di Ridracoli costituisce, in questo contesto, la principale fonte di approvvigionamento idrico di quasi tutta la Romagna e va a occupare il posto cardine nella rete dell'*Acquedotto della Romagna* istituito da Romagna Acque. L'acquedotto e l'intera rete romagnola è infatti in grado di fornire ogni anno circa $50Mm^3$ di acqua alle zone delle provincie di Forlì-Cesena, Ravenna e Rimini fino a raggiungere la Repubblica di San Marino (RomagnaAcque, 1997). E' perciò importante conoscere le caratteristiche fisico-chimiche delle zone limitrofe alla diga per evitare eventuali problemi di inquinamento che potrebbero poi ripercuotersi sulle acque e di conseguenza sull'intera comunità.



Figura 1: Vista di un ramo della diga di Ridracoli

La mia tesi svilupperà uno studio geochimico sui sedimenti della diga di Ridracoli e dei corsi fluviali a monte e a valle, in modo da avere una visione sulle loro caratteristiche.

Conoscere la composizione dei sedimenti gioca un ruolo chiave nella gestione ambientale e nella comprensione delle dinamiche evolutive del luogo. I sedimenti, soprattutto la parte fine e geochimicamente più attiva, possono infatti incorporare inquinanti e rilasciarli successivamente in acqua o in atmosfera. E' per questo essenziale determinare le concentrazioni di certi elementi, in particolare dei metalli pesanti, che possono essere in seguito rimobilizzati (APAT, 2006). La composizione dei sedimenti dipende dalle caratteristiche delle rocce madre, dal grado di alterazione e dalla morfologia del bacino; le loro caratteristiche risentono di fattori che ne influenzano il trasporto e la cernita, quali il clima, la vegetazione, la pendenza del versante e la presenza di attività umane.

Attraverso quindi la conoscenza delle caratteristiche dei sedimenti si possono costruire mappe geochimiche, diventate recentemente indispensabili per gli studi ambientali (Albanese et al, 2007). Lo studio effettuato si focalizza principalmente sullo studio della Diga di Ridracoli in quanto bacino lacustre in grado di immagazzinare un maggior numero di inquinanti e di sedimenti, ci si aspetta di trovare all'interno della diga concentrazioni maggiori di quasi tutti i tipi di elementi rispetto ai bacini limitrofi.

1.1 Diga di Ridracoli

Una diga è un'opera idraulica e architettonica utilizzata per trattenere le portate fluviali dei periodi di massima abbondanza in modo tale da poterli successivamente renderli disponibili durante i mesi di minore deflusso. Un corpo di diga, secondo la commissione internazionale delle grandi Dighe, può ulteriormente essere utilizzato per raccogliere le precipitazioni evitando così un'eccessiva evaporazione e infiltrazione; per deviare il corso di un fiume in modo da rendere più disponibile l'acqua, per evitare eventi di piena, per un controllo sui sedimenti, per la navigazione e soprattutto al fine di produrre energia elettrica attraverso la forza idraulica.

Da sempre l'uomo ha costruito piccole deviazioni ai corsi d'acqua; già nell'antichità infatti si suppone che i grandi fiumi come il Nilo, il Tigri e l'Eufrate fossero caratterizzati dalla presenza di sbarramenti e sistemi di irrigazione in modo da rendere produttive e fertili aree altrimenti aride. La costruzione delle vere e proprie dighe moderne si è resa possibile solo grazie all'utilizzo di calcestruzzo e di cemento. Sempre per quanto riguarda l'utilizzo e la modifica dei corsi d'acqua, fin dal tempo dei romani si sono iniziate a costruire opere architettoniche quali acquedotti e vere e proprie reti acquedottistiche, che consentivano la distribuzione di acqua alle varie città dell'impero e dei quali si riportano ancora oggi resti utilizzati.

Per quanto concerne le dighe in Italia, il Registro Italiano Dighe, in collaborazione con il Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti, "provvede, ai fini della tutela della pubblica incolumità, all'approvazione tecnica dei progetti delle grandi dighe (quelle che superano i 15 metri di altezza o che determinano un volume superiore al 1.000.000 di metri cubi), tenendo conto anche degli aspetti ambientali e di sicurezza idraulica derivanti dalla gestione del sistema costituito dall'invaso, dal relativo sbarramento e da tutte le opere complementari e accessorie; provvede inoltre, alla vigilanza sulla costruzione delle dighe di competenza e sulle operazioni di controllo e gestione spettanti ai concessionari". L'attività della Direzione Generale per le Dighe è disciplinata nel D.P.R. 10.11.1959 e del D.M.LL.PP. 24.3.1982. La creazione di un'opera di sbarramento crea un corpo idrico avente una velocità di corrente molto ridotta e un'elevata capacità di intercettazione dei sedimenti. In questo contesto quindi tutti i bilanci di afflusso e deflusso di sedimenti da parte dei fiumi vengono alterati poiché il nuovo corpo idrico accumula tutti i contributi

sedimentari degli immissari al suo interno senza avere la forza necessaria a ridistribuirli. Un invaso influenza infatti la dinamica del sistema esistente provocando una forte deposizione all'interno dell'invaso e reciprocamente una forte incisione a valle della diga. Per sopperire a questi problemi di alterazione e recuperare l'efficienza degli invasi, il controllo dei sedimenti e il recupero delle originali capacità utili sono oggetto di forte attenzione. La normativa europea 2000/60/CE (WFD), proponendo il raggiungimento di uno stato ecologico dei corpi idrici buoni, dispone anche norme sulla rimozione e sul trattamento dei sedimenti dragati. Vi possono essere due strategie differenti di intervento per il mantenimento di efficienza di un corpo idrico, una realizzabile in fase di progettazione e l'altra in fase di esercizio. La prima strategia si impegna a minimizzare i processi deposizionali controllando i processi erosivi e di trasporto; la seconda mira a una rimozione del materiale depositato e al mantenimento in stati efficienti degli organi di scarico profondi. I sedimenti, una volta recuperati, possono essere poi riutilizzati per la produzione di materiale da costruzione ecosostenibile.

1.1.1 Tipologie di dighe

Una diga costituisce uno sbarramento permanente di un corso d'acqua che porta alla creazione di un lago artificiale. Gli sbarramenti possono essere creati in calcestruzzo, in terra, con l'utilizzo di pietrame o in maniera mista. Per quanto riguarda le dighe in calcestruzzo, esse si possono suddividere in base alla tipologia con la quale sono state costruite in: diga a gravità, a arco o mista. La scelta del tipo di diga dipende dalla forma e dalla geologia della zona nella quale se ne progetta la costruzione; lo studio delle caratteristiche delle zone limitrofe diventa quindi fondamentale nel corso della progettazione. Le norme tecniche vigenti classificano le dighe secondo lo schema presentato in Tabella 1.

Tipologia dighe		
Dighe murarie	a gravità	ordinarie (massicce)
		a speroni, a vani interni
	a volta	ad arco
		ad arco-gravità
		a cupola
	a volta o solette, sostenute da contrafforti	
Dighe di materiali sciolti	in terra	
	in pietrame	
	di terra e/o pietrame, zonate, con nucleo di terra per la tenuta	
	di terra permeabile o pietrame, con manto o diaframma di tenuta di materiali artificiali	
sbarramenti di vario tipo		
traverse fluviali		

Tabella 1: Classificazione delle dighe secondo le varie tipologie di costruzione e in base ai materiali con le quali vengono realizzate.

Le dighe murarie a gravità presentano una struttura ad asse rettilineo con un profilo trasversale triangolare; esse sono strutture massicce e dalla geometria semplice. La superficie esposta all'acqua è verticale e questo tipo di diga riesce a resistere alla spinta dell'acqua grazie al proprio peso e all'attrito tra diga e

roccia di fondazione. Le dighe a gravità sono in genere sicure in caso di eventi straordinari come terremoti o fenomeni di piena.

Le dighe a gravità alleggerita o a contrafforti risultano una variante delle dighe a gravità; consistono sostanzialmente in un grande muro di spessore relativamente sottile appoggiato a dei contrafforti. In tal modo il peso dell'acqua viene utilizzato per la stabilità allo scorrimento. Questo tipo di costruzione permette di raggiungere dimensioni notevoli risparmiando sulla quantità di calcestruzzo.

Le dighe a volta o ad arco sono costruzioni leggere grazie alle caratteristiche di resistenza degli archi che permettono di scaricare il carico dell'invaso sui vincoli laterali appoggiati direttamente ai lati della montagna. Sono infatti dighe tipiche delle vallate alpine e possono raggiungere dimensioni notevoli. La struttura della diga è costituita da una parete in calcestruzzo arcuata in senso orizzontale nel caso delle dighe ad arco; oppure in verticale nel caso delle dighe a volta. Essendo strutture che ricevono le spinte dell'acqua scaricandole sulle sponde della vallate, è importante conoscere e preoccuparsi della solidità dei versanti. Una famosa diga ad arco è quella del Vajont celebre per la tragedia avvenuta nel 1963 quando una frana precipitò nel bacino facendola traboccare, inondando il paese di Longarone causando circa 2000 vittime. La diga però non crollò benchè sottoposta a sollecitazioni 10 volte superiori delle massime previste dal progetto.

Per quanto riguarda le dighe a arco/gravità esse vengono definite tali quando la resistenza alla spinta dell'acqua è sopportata sia per effetto della curvatura sia per il peso della sezione trasversale. Si ha quindi una resistenza offerta dall'azione congiunta delle due curvature. La diga di Ridracoli è un esempio di questo genere di strutture.

Le dighe di materiali sciolti rappresentano opere di sbarramento realizzate grazie a un rilievo costituito da materiali sciolti e di granulometria differente. Esse vengono classificate in relazione al materiale utilizzato e alle caratteristiche costruttive. Vi possono essere quelle in terra costituite interamente di terra omogenea e con permeabilità uniforme, quelle di terra e pietrame aventi materiali di vario tipo disposti in modo ben preciso in base alla loro permeabilità e infine quelle rivestite di materiale artificiale.

1.1.2 L'Aquedotto della Romagna

Circa il 50% dell'acqua potabile necessaria a soddisfare il fabbisogno della Romagna è garantito dall'acquedotto di Romagna. Esso è un complesso costituito dalla Diga di Ridracoli, dalla centrale idroelettrica di Isola, dalle vasche di carico di Montecasale, dall'impianto di potabilizzazione di Capaccio e dalle reti acquedottistiche che ne distribuiscono il prodotto agli utenti. Tale acquedotto, realizzato da Romagna Acque e attivo dal 1988, era inizialmente stato creato per servire 14 comuni passando poi al totale dei 42 comuni attuali. L'acquedotto viene alimentato con l'acqua raccolta nell'invaso di Ridracoli e successivamente potabilizzata nel centro di Capaccio nel comune di Santa Sofia. Già ai tempi dei romani, grazie all'Imperatore Traiano, all'inizio del II secolo a.c. si diede inizio alla costruzione del primo acquedotto della Romagna, in modo da distribuire acqua al territorio ravennate notoriamente privo. Traiano nel suo acquedotto fece uso delle acque proprio dal fiume Bidente, denominato allora *Flumenaquaeductus*. Resti dell'antico acquedotto romano sono visibili ancora oggi nei pressi del comune di Meldola.

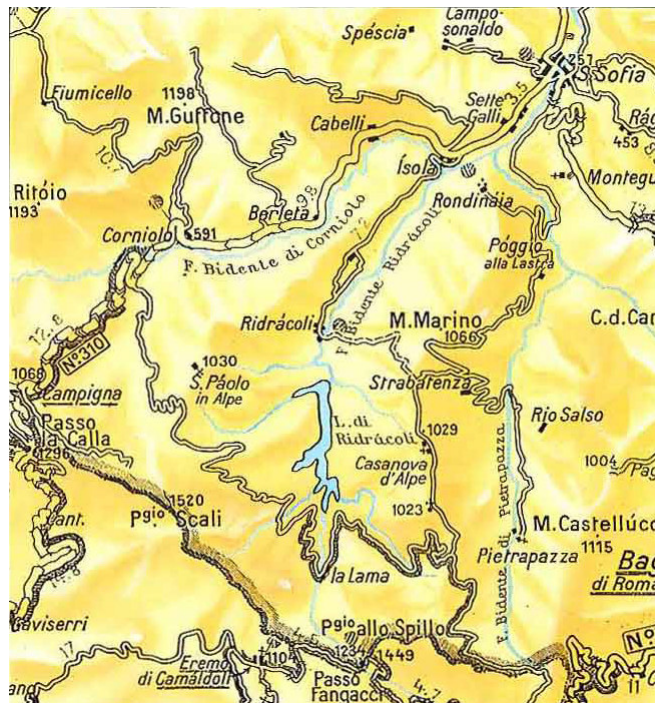


Figura 2: Localizzazione della Diga di Ridracoli. Immagine tratta da 'Aquadotto della Romagna,1991'.

La diga di Ridracoli costituisce così la riserva fondamentale di acqua di tutto il territorio romagnolo. Essa è localizzata a 10 km dal comune di Santa Sofia ad un'altezza di $557m$ sul livello del mare, all'interno del Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi, nel punto in cui il fiume Bidente incontra il rio Celluzze.

L'individuazione di tale luogo è stata possibile sulla base di alcune fondamentali condizioni favorevoli:

- posizione centrale dell'invaso rispetto ai comuni da raggiungere;
- morfologia e struttura geologica della zona;
- caratteristiche chimiche dell'acqua idonee all'uso potabile;
- assenza di possibili fonti di inquinamento data la mancanza di industrie e abitati nelle vicinanze;
- copertura vegetale quasi totale dei bacini imbriferi con boschi cedui e ad alto fusto;
- altezza del sito rispetto al livello del mare in modo da garantire una portata d'acqua per 'caduta'.

La struttura è stata realizzata tra il 1974 e il 1982 benchè il progetto fosse presente già da molto tempo. La diga è caratterizzata da una struttura ad arco-gravità che sfrutta cioè un sistema ibrido tra quello delle dighe a arco e quello delle dighe a gravità; raggiunge un'altezza di $103,5m$ con una larghezza alla base di $36m$ e di $10m$ sul camminamento. La lunghezza dell'arco è di $432m$ per un totale di $600,000m^3$ di calcestruzzo utilizzati. Il lago artificiale formato raggiunge un volume di $33,06milioni$ di metri cubi di acqua che si estende in una superficie di $1,035km^2$ e una profondità massima di 92 m (Consorzio acque per le provincie di Forlì e Ravenna, 1991).

Caratteristiche dell'invaso		
Superficie del bacino diretto	36,90	km ²
Livello di massima ritenuta normale	557,30	m s.l.m.
Livello di massima piena	559,60	m s.l.m.
Livello di massimo svaso normale	502,00	m s.l.m.
Livello di svaso di esaurimento	480,00	m s.l.m.
Volume totale dell'invaso	33,06*10 ⁶	m ³
Volume utile quote 557,30 e 502,00	30,00*10 ⁶	m ³
Volume del corpo della diga in calcestruzzo	600,000	m ³
Superficie dello specchio liquido	1,035	km ²
Totale apporto solido medio annuo	42,600	m ³
Tempo necessario per lo svuotamento rapido	42,6	ore

Tabella 2: Dati numerici riguardanti le caratteristiche principali dell'invaso. (L'acquedotto della Romagna, 1991)

Dalla Tabella 2 si osservano le caratteristiche principali del lago di Ridracoli. Il volume dell'invaso varia in relazione agli apporti diretti e indiretti di acqua nelle varie stagioni. Le acque della diga risultano povere di nutrienti ma ricche di ossigeno. La fauna ittica presente al suo interno è relativamente poca ma pregiata; si possono trovare infatti specie di ciprinidi e salmonidi. (www.Ridracoli.it)

Figura 3: Vista di una parte del lago e dell'arcata della diga.



In base a una differente temperatura dell'acqua si possono osservare fenomeni di stratificazione, soprattutto durante il periodo estivo. Durante l'estate l'acqua superficiale raggiunge infatti i 24° mentre sul fondo mantiene una temperatura di circa 4° portando quindi la colonna d'acqua a dividersi in tre strati: uno strato superficiale caratterizzato da acqua calda e denominato epilimnio, da uno stato intermedio avente un termoclinio, ovvero una variazione di temperatura molto rilevante; e uno strato freddo a contatto con il fondo chiamato ipolimnio. In autunno le acque riescono però a mescolarsi nuovamente in modo da distribuire in maniera più omogenea nutrienti e ossigeno. (www.Ridracoli.it)

La diga di Ridracoli intercetta direttamente i bacini del Bidente di Ridracoli e del rio Celluzze andando a creare l'invaso artificiale omonimo. Il lago raccoglie però anche acque non provenienti dai bacini diretti bensì convogliate da bacini vicini per mezzo di una galleria di gronda. Il progetto originario prevedeva infatti l'utilizzo diretto del bacino e di due ulteriori bacini limitrofi; a sinistra il Bidente di Corniolo formato dai rami del Bidente di Campigna e dal Bidente di Celle e a destra il bacino del Bidente di Pietrapazza, andando a coprire una superficie complessiva di 108km^2 , come visibile in Figura 4.

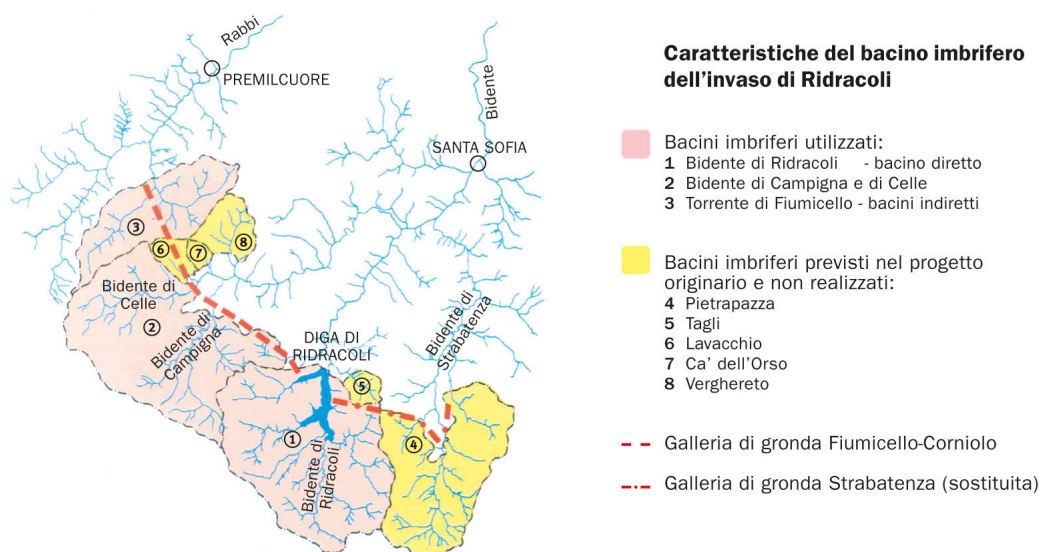


Figura 4: Bacini imbriferi interessati nel progetto di costruzione della diga. In rosa sono riportati i bacini effettivamente utilizzati, mentre in giallo i bacini imbriferi previsti nel progetto iniziale ma poi sostituiti. In rosso è delineata la galleria di gronda usata per trasportare l'acqua alla diga. (Bilancio sostenibilità 2012, RomagnaAcque).

Si è poi rinunciato a effettuare l'opera relativa al bacino di Pietrapazza sostituendola con una presa sul torrente di Fiumicello, affluente di destra del fiume Rabbi appartenente all'adiacente vallata di Premilcuore (Figura 5). La superficie totale a questo modo coperta risulta di 87.51km^2 . Le acque dai bacini laterali dei torrenti Bidente di Campigna, Bidente di Celle e torrente di Fiumicello sono state intercettate mediante traverse collegate all'invaso di Ridracoli per mezzo di una galleria di gronda a pelo libero. Tale galleria ha una lunghezza complessiva di 10500m e attraversa le valli dei torrenti con tratti in ponti canale con un diametro di $2,6\text{m}$ rivestiti di calcestruzzo con uno spessore di 45cm . Le opere di presa sono dotate di apparecchi di sforo in modo da assicurare il costante deflusso dei torrenti a valle.



Figura 5: Rappresentazione della galleria di gronda che intercetta il torrente Fiumicello, il Bidente di Campigna e il Bidente delle Celle fino alla confluenza in diga (L'acquedotto della Romagna, 1991)

L'intera area limitrofa alla diga è caratterizzata geologicamente dalla presenza della formazione della 'Marnoso-Arenacea' di spessore superiore a 5000m . Essa

è costituita da un'alternanza di strati di arenaria e marna di spessore variabile, derivanti da deposizioni di turbiditi. Durante la fase di realizzazione della diga si è notato sulla spalla destra della stessa, la presenza di una faglia entro la quale sono state eseguite tutte le opere necessarie per il consolidamento. (Consorzio acque per la provincia di Forlì e Ravenna., 1991)

1.1.3 Caratteristiche strutturali

Il corpo della diga ad arco-gravità è costituito da una struttura a doppia curvatura che poggia su un pulvino, ossia un elemento, posto sottoterra come le fondamenta, avente la funzione di ripartire il carico da una struttura sovrastante a una sottostante e ancorato strettamente alla roccia di fondazione; che si sviluppa lungo il profilo di scavo.

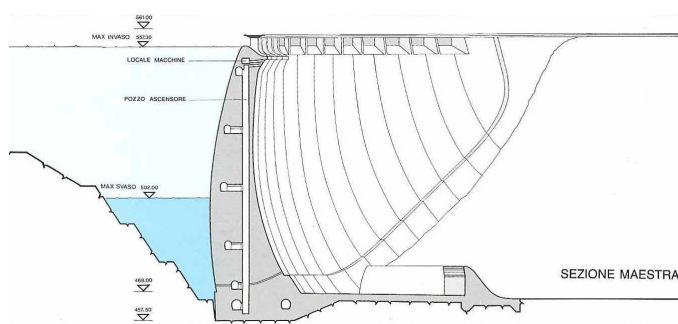


Figura 6: Sezione trasversale della diga di Ridracoli. Si notano i possibili livelli raggiungibili dall'acqua. (L'acquedotto della Romagna, 1991).

La struttura aerea si sviluppa su 27 blocchi (conci) uniti tra loro mediante 26 giunti elastici che permettono al muro della diga di muoversi e resistere a terremoti, dilatazione termica e peso dell'acqua e di raggiungere un'altezza di 103,5m. Sia dentro il pulvino, che nel corpo della diga, sono stati predisposti dei cunicoli in modo da poter effettuare tutte le opere di impermeabilizzazione e sutura dei giunti e per assicurare il drenaggio delle acque di infiltrazione, l'istallazione di strumenti di monitoraggio e di ispezione. Tutta la struttura è stata realizzata per mezzo di materiali inerti, sabbie e pietrischi di granulometria massima di 120mm, legati tra di loro con cemento. Nonostante l'opera sia in semplice calcestruzzo, si è però fatto molto uso di barre d'acciaio. I materiali inerti sono stati reperiti presso la cava di San Bartolo a Ravenna, lungo il fiume Marecchia e presso le valli del Metauro e del Tevere. Le notevoli distanze delle fonti dalla zona di costruzione

dell'opera hanno comportato alti costi e notevoli disagi per il trasporto (Consorzio acque per la provincia di Forlì e Ravenna, 1991). I materiali venivano stoccati a valle in silos e trasportati in loco mediante dei nastri trasportatori per essere accumulati in altri silos. Il cemento veniva anch'esso stoccato sul posto dove avveniva, attraverso il dosaggio di tutte le componenti, anche la formazione e la mescolazione del calcestruzzo. Una volta prodotto, il calcestruzzo veniva caricato mediante filobus e benne e condotto nel punto di scarico dove veniva poi distribuito e vibrato.

Opere di scarico Il corpo della diga è dotato di opere di scarico quali: scarico di superficie, scarico di mezzofondo, scarico di fondo e scarico di esaurimento.

Lo scarico di superficie è costituito da 8 aperture rettangolari di $14m$ poste sotto al coronamento della diga che consentono una tracimazione naturale, con una portata massima di $600m^3/s$. Al piede della zona centrale, con una superficie di $6000m^2$, è situato il bacino di smorzamento. Questo permette di attenuare l'impatto della caduta dell'acqua e di rendere meno impetuosa l'acqua che si immette nel Bidente.

Lo scarico di mezzofondo è composto da una galleria situata nella spalla sinistra della diga ad una quota di $505,8m$ s.l.m. avente una portata di $130m^3/s$ e collegata a valle da uno scivolo che convoglia l'acqua all'alveo del Bidente di Ridracoli.

Lo scarico di fondo è costituito da una galleria di $600m$ posta sulla spalla destra ad una quota di $480m$ s.l.m.. Da questa vengono rilasciati almeno $20l/s$ di acqua in modo da permettere la continuità di vita al Bidente.

Lo scarico di esaurimento, posto a una quota di $468m$ s.l.m., è costituito da una condotta metallica del diametro di $1,6m$ che attraversa la parte centrale del pulvino e scarica l'acqua nella vasca di smorzamento.

Tutti gli scarichi sono dotati di organi di chiusura aventi comandi oleodinamici costituiti da due saracinesche. L'attivazione di questi organi permette di vuotare interamente la diga in meno di 43 ore. (Consorzio acque per la provincia di Forlì e Ravenna, 1991).

Monitoraggio Per controllare il comportamento della struttura e della roccia, sono stati installati numerosi strumenti di analisi. La diga è infatti costantemente controllata attraverso 900 punti di misurazione posti lungo tutta la struttura. Si possono contare un totale di 230 strumenti che effettuano misure tre volte al giorno

attraverso un sistema di letture centralizzato e automatizzato. Se viene registrata la più piccola situazione anomala scatta subito l'allarme in modo da permettere al personale di effettuare gli interventi necessari per garantire la sicurezza dell'opera e della popolazione. Si effettuano misurazioni sulla temperatura di acqua, aria e calcestruzzo attraverso termometri superficiali o annegati nel calcestruzzo; sul livello dell'invaso mediante bilancia dinamometrica, sulla deformazione della struttura, su possibili eventi sismici, sulla tensione e sul movimento dei giunti e sullo spostamento tra corpo di diga fondazione e roccia.(Consorzio acque per la provincia di Forlì e Ravenna, 1991)

Opera di presa e galleria di derivazione L'acqua viene prelevata dal lago mediante opere di presa situate sulla spalla destra a quote differenti: 490 e 540 m sul livello del mare, in modo da potere prendere le acque nelle condizioni ottimali di temperatura e torbidità. I due imbocchi si uniscono in un pozzo con profondità di 130m che, per mezzo di una galleria di derivazione, conduce l'acqua verso la centrale elettrica di Isola e verso l'impianto di potabilizzazione di Capaccio. La galleria di derivazione è quindi sostanzialmente l'opera che toglie l'acqua al lago per condurla verso la rete di distribuzione. Essa, scavata mediante l'uso di una fresa azionata a raggio laser, è lunga all'incirca 7000m con un diametro di 2,5m e termina nel pozzo piezometrico profondo 200 metri da cui diparte poi una condotta forzata per raggiungere lo stabilimento di Isola. Il salto medio tra la quota del baricentro del lago e quella della vasche di accumulo di Isola è di 250m.

1.2 Inquadramento territoriale

La zona indagata da questo studio geochimico interessa l'area relativa alla diga di Ridracoli e ai bacini ad essa collegati: i vari rami del Bidente e il torrente di Fiumicello connessi alla diga attraverso la galleria di gronda. L'area è quindi quella relativa all'alta vallata del fiume Bidente, dalla zona della Foresta di Campigna fino all'abitato di Santa Sofia. La Diga di Ridracoli, come detto in precedenza, è ubicata nella provincia di Forlì-Cesena nella zona dell'alto Appennino Romagnolo e si estende per $3km$ all'interno del Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi. La zona risulta essere quindi ad alto valore paesaggistico e naturalistico.



Figura 7: Inquadramento fotografico della zona relativa al lago di Ridracoli e alla vallata appenninica limitrofa, immagine tratta da Google Earth.

L'appennino forlivese rappresenta la parte centrale dell'appennino tosco-romagnolo; è caratterizzato dalla presenza di 3 vallate relative ai bacini idrografici dei fiumi Montone, Rabbi e Bidente che vanno tutti a confluire in direzione di Forlì. Nella vallate dal Montone si trovano i centri abitati di Portico, San Benedetto in Alpe, Rocca San Casciano, Dovadola e Castrocaro; nella valle del Rabbi si trovano i comuni di Premilcuore e Predappio; mentre nella valle del Bidente, quella relativa alla diga, i comuni di Santa Sofia, Galeata, Civitella di Romagna e Meldola.

L'appennino romagnolo è contraddistinto dal punti di vista geologico dalla presenza della formazione Marnoso-Arenacea, con vallate strette aventi versanti talvolta rocciosi e talvolta fittamente boscati.

Il clima dell'area, nella quale sono presenti stazioni pluviometriche nei territori di Corniolo e Campigna in grado di analizzare non solo temperatura e precipitazioni ma anche altri fattori come intensità, direzione del vento, copertura nuvolosa, nebbie e foschie; può essere definito di tipo montano, con temperature mesiche e piogge abbondanti aventi un massimo nel periodo di Ottobre-Febbraio con valori medi di 1000–1500 mm/anno e un minimo nei mesi di Giugno-Agosto, nei quali si riscontrano anche le maggiori situazioni di deficit idrico. Il regime di temperatura è definito di tipo temperato fresco.

1.2.1 Idrografia

Il Bidente sviluppa il suo bacino nella provincia di Forlì-Cesena per sfociare dopo un percorso di più di 80km in Adriatico nella provincia di Ravenna. Nasce dall'Appennino tosco-romagnolo e raccoglie le acque di vari rii confluenti nell'omonima valle. Per Bidente si intende però un bacino molto imbrifero complesso dove l'alto corso è formato da numerosi rami principali (Figura 8): il Bidente di Corniolo suddiviso in Bidente delle Celle e Bidente di Campigna, alimentati ulteriormente da piccoli fossi spesso in secca nelle stagioni estive; il Bidente di Ridracoli, proveniente dalla diga omonima e il Bidente di Pietrapazza che nasce dal Passo dei Mandrioli proveniente dalla vallata relativa alla provincia di Bagno di Romagna e che si unisce agli altri rami a monte dell'abitato di Santa Sofia. Tutti i vari rami si uniscono poi in corrispondenza della località di Isola nel comune di Santa Sofia e proseguono il loro corso attraverso la vallata e tutti i paesi ubicati in essa. Nel suo corso, una volta raggiunto la frazione di Cusercoli, prende il nome di fiume Ronco fino alla città di Ravenna dove, unendosi con il fiume Montone e Rabbi, prende il nome di Fiumi Uniti.

ritrovano nel ramo della diga relativo al Bidente di Ridracoli e sono il Rio Ammanatoia, il Fosso degli Altari, il fosso della Lama, Fosso del Mulino, il Fossone e infine il Fontanone. Questi ultimi fanno parte del bacino idrografico del Bidente di Ridracoli, mentre il Rio Celluzze di un altro sottobacino. Una volta raggiunta la diga tutti i vari immissari vanno a confluire nel Bidente di Ridracoli che prosegue il suo corso fino alla confluenza con il Bidente in località di Isola.

1.2.2 Geologia

L'Appennino Romagnolo è costituito prevalentemente da rocce sedimentarie di origine marina. I caratteri prevalenti vedono una monotona sequenza di stati di arenaria alternati a strati di marna relativi alla formazione della Marnoso Arenacea. Insieme a questa sono presenti residui della Coltre Ligure e Epiligure di origine alloctona.

La Marnoso-Arenacea è una formazione composta di sedimenti di peliti e arenarie di età miocenica risultato della lenta stratificazione delle cosiddette correnti di torbida sottomarine e derivante dal riempimento di un grande bacino di avanz-fossa allungato in direzione NW/SE (Roveri, 2003). La formazione vede una sequenza di migliaia di strati dei due tipi di roccia: marna e arenaria derivanti da flussi torbiditici. La marna risulta essere un antico fango marino consolidato con una percentuale variabile di calcare; l'arenaria deriva invece da sabbie cementate. Le correnti torbiditiche rappresentano flussi sottomarini a alta velocità e densità composti da acqua mista a detriti precedentemente trasportati dai fiumi e depositati lungo le coste e successivamente rimossi a causa di eventi di piena o frane sottomarine (Tinterri e Magalhaes, 2011). Le colate che si generano possono spostarsi sui fondali per vari chilometri e depositarsi poi nelle aree più profonde. Ogni strato torbiditico è quindi il risultato di questi processi di trasporto e di una successiva sedimentazione.

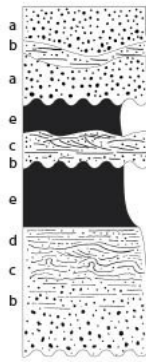


Figura 9: Esempi di sequenza stratigrafica della marnoso arenacea e rappresentazione dei cosiddetti denti a sega.



Nel processo di decantazione si individuano quindi livelli sabbiosi di sedimento più grossolano che formano la porzione arenacea dello strato, e livelli argillosi di sedimento più fine, che va a formare il letto di marne dello strato. Tale attività, protrattasi per 7 milioni di anni, ha dato origine a un corpo sedimentario di oltre 3000 metri (Talling et al., 2012). Il flusso individuale della formazione marnoso arenacea nel Miocene contiene $1-10km^3$ di sedimenti (Talling et al, 2007). Questo volume di sedimenti è simile al flusso di sedimenti annuale di tutti i fiumi moderni (Milliman e Ayvitski, 1992). La compattezza degli strati risulta essere differente; i livelli arenacei sono più compatti di quelli marnosi che, una volta intaccati da fenomeni erosivi, si disgregano lasciando sporgere gli strati di arenacea e andando a creare i tipici profili denominati a “dente di sega” (Martelli et al., 2005).

Evoluzione geologica L’evoluzione dell’Appennino Romagnolo è strettamente collegata ai processi di orogenesi in seguito ai quali si sono originate le principali catene montuose. L’origine è spiegata attraverso la teoria sulla deriva dei

continenti ipotizzando l'esistenza di un oceano tra Europa e Africa all'incirca 180 milioni di anni fa (Zanzucchi, 1999). Sui fondali di tale oceano, denominato oceano Ligure per la sua posizione, si sono depositati, fino all'Eocene medio, le rocce che andarono a formare la cosiddetta Unità Ligure (Martelli et al., 2005). Questi sedimenti sono costituiti soprattutto da una matrice argillosa organizzata prevalentemente a scaglie (denominate infatti argille scagliose, o coltre Ligure) (Zanzucchi, 1999), depositate nel corso del Cretaceo e coinvolti in processi tettonici che ne implicarono uno spostamento verso est con la chiusura definitiva dell'Oceano Ligure nell'Eocene circa 45 milioni di anni fa (Talling et al., 2007)

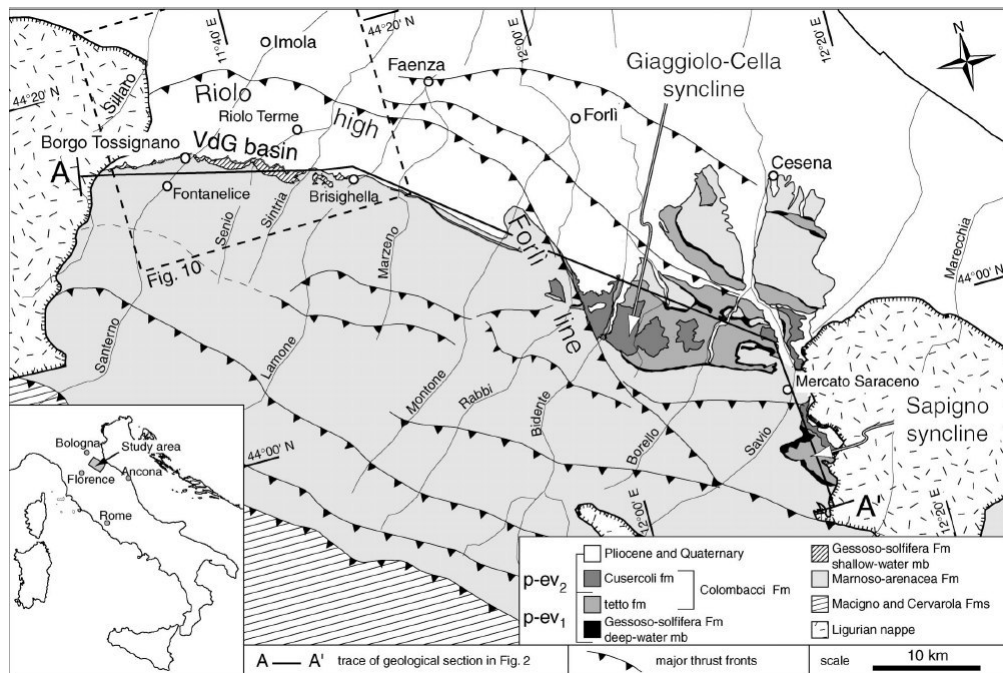


Figura 10: Mappa geologia dell'Appennino Romagnolo (Roveri et al., 2003). Si nota che la zona di interesse ricade interamente nella formazione della Marnoso Arenacea

Durante la formazione della Coltre Ligure, soprattutto durante il Miocene inferiore, vennero depositate sul suo dorso una serie di sedimenti detritici che cementarono in bacini di forma allungata paralleli alla catena (Zanzucchi, 1999). Tali depositi vengono definiti Epiliguri. Davanti a questa coltre si andò a sviluppare una depressione sottomarina denominata avanfossa che, a partire dall'Oligocene superiore iniziò il suo riempimento. I sedimenti ad essa relativi provengono da fenomeni di correnti di torbida che progressivamente riempiono il bacino

di avanfossa e formano una parte di catena. La formazione della Marnoso Arenacea risulta essere il riempimento di avanfossa più recente avvenuto tra Miocene inferiore (18 milioni di anni fa) e Miocene medio (16 milioni di anni fa). Sopra a queste formazioni, durante il Tortoniano superiore (7 milioni di anni fa) fino al Pliocene inferiore (4 milioni di anni fa), andarono ad sovrapporsi, a causa dei successivi movimenti di massa verso est, le Unità Liguri e Epiliguri precedentemente formate. Di queste la maggior parte sono state asportate a cause dell'erosione e sono visibili solo in determinate zone, soprattutto nella Val Marecchia, attraverso colate di tipo calanchivo.

Membri In Romagna la formazione della Marnoso Arenacea è stata suddivisa in membri di valore regionale (Martelli et al., 2005). In essi sono stati riconosciuti più sistemi torbiditici e si presentano quindi come un complesso (Mutti e Norwark, 1987). I membri relativi alla zona di interesse sono il membro di Biserno, di Corniolo, di Premilcuore, di Campigna, di Galeata, di Collina e di Civitella (Figura 11).

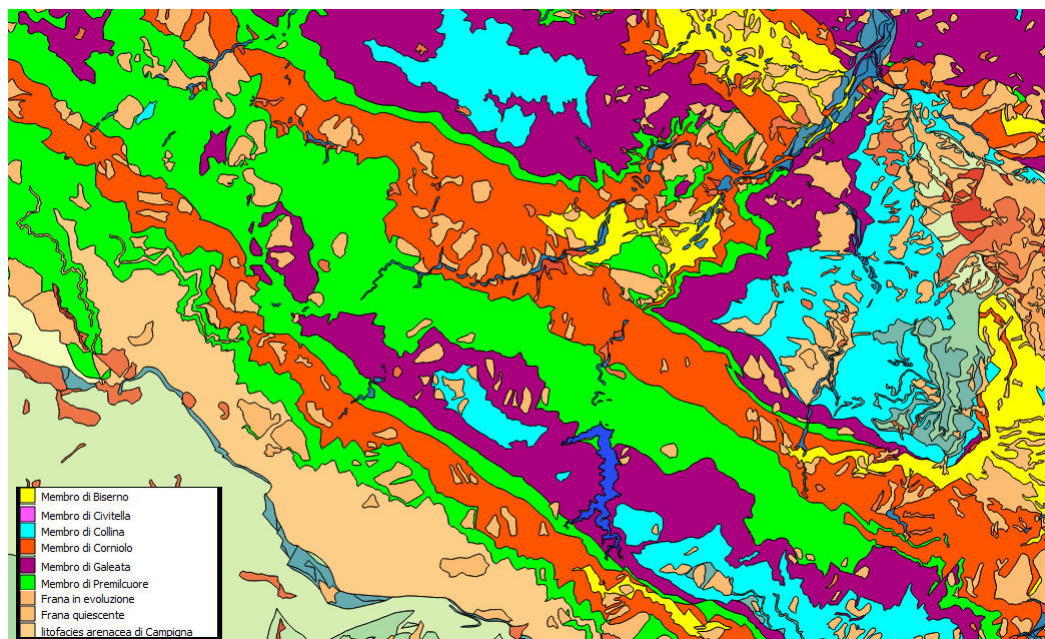


Figura 11: Immagine ottenuta tramite software QGis dello shapefile relativo alla suddivisione della zona in unità geologiche e più in particolare in membri.

- Membro di Biserno (FMA 1): esso vede un' alternanza prevalente di peliti rispetto alle arenarie in un rapporto $A/R < 1/3$. Gli strati arenitici sono

sottili o medi con una geometria tabulare (Martelli et al., 2005).

- Membro di Corniolo (FMA 2): in questo membro si nota un'alternanza di peliti e areniti poco carbonatiche e rare emipelagiti. Il rapporto A/R varia da 0.33 a 0.5. Le arenarie si presentano in strati sottili con geometria tubolare e con un minore grado di cementazione rispetto ai membri sovrastanti (Martelli et al., 2005).
- Membro di Premilcuore (FMA 3): si presenta una successione di arenarie carbonatiche, tra le quali è riscontrabile anche lo strato denominato Contessa, peliti e rare emipelagiti. Le arenarie si dispongono solitamente in letti spessi. Il rapporto areniti-peliti è di circa 1-2.
- Membro di Galeata (FMA 4): alternanza di areniti e peliti e calcareniti in rapporto 0,33-0,5. Le areniti si presentano in blocchi sottili con geometria tabulare, si trovano numerosi strati guida a composizione carbonatica simili allo strato Contessa.
- Membro di Collina (FMA 5): successione di areniti, peliti e calcareniti organizzate in letti sottili con strati a composizione carbonatica.
- Membro di Civitella (FMA 9): si nota una successione di peliti e areniti in letti sottili o spessi e con geometria tabulare. I sedimenti vengono interpretati con torbiditi di piana bacinale dell'avanfossa di età Serravalliano e Tortonian superiore (Benini et al., 1990).
- Litofacies di Campigna: si trovano prevalentemente areniti in strati molto spessi e amalgamati con una geometria lenticolare, alternate a peliti.

In tabella 3 sono riportate le classificazioni dei membri geologici in base al rapporto areniti/peliti.

Membro geologico	Nome	Rapporto Areniti/Peliti	Età
FMA5	Membro di Collina	0.2 – 0.33	Langhian-Serravallian
FMA4	Membro di Galeata	0.33 – 0.5	Langhian-Serravallian
FMA3	Membro di Premilcuore	1 – 2	Langhian-Serravallian
FMA2	Membro di Corniolo	0.33 - 0.5	Langhian-Serravallian
FMA1	Membro di Biserno	0.2 – 0.33	Langhian-Serravallian
FMA9	Membro di Civitella di Romagna	0.2 – 0.5	Serravallia-Tortonian

Tabella 3: Suddivisione dei membri in base a criteri litostratigrafici e loro età come proposte da Mutti et al. (2002)

All'interno della Formazione Marnoso-Arenacea sono riscontrabili strati e orizzonti guida particolari come lo strato "Contessa" e le "colombine"; ovvero torbiditi ricche di detrito carbonatico e con impronte di paleocorrenti indicanti una provenienza da ESE (Cremonini et al., 2001). Il livello Contessa risulta essere lo strato più famoso e facilmente riconoscibile: esso rappresenta un megastrato gradato dove il detrito arenitico, con granulometria da media-fine a finissima, è ricco di frammenti calcarei (Zuffa, 1980). La parte arenitica ha uno spessore che varia da 2,8 a 5 metri, mentre la parte pelitica da 5 a 8 metri. Lo strato Contessa è ben visibile nei pressi del Comune di Galeata. La successione al di sopra dello strato Contessa è caratterizzata da una diminuzione dello spessore degli strati e da un aumento degli apporti di carbonati. Tali strati, denominati Colombine, sono prevalentemente marnosi.

1.2.3 Suolo

“Il suolo è un corpo indipendente posto alla superficie terrestre, con morfologia e proprietà fisiche, chimiche e biologiche peculiari, formatosi per l’interazione nel tempo tra organismi viventi e morti, roccia esposta e clima, in una determinata situazione topografica” (Vasily Vasilievich Dokuchaev, 1885). Le sue caratteristiche variano a fronte di cinque fattori principali, denominati fattori della pedogenesi: tempo, clima, roccia madre, morfologia e fattori biotici. Il suolo è un bene comune non rinnovabile in tempi brevi, sensibile agli effetti climatici e alle attività umane. Lo studio dei suoli richiede l’individuazione di porzioni di territorio omogenee tra loro. La regione Emilia-Romagna dal 1976 ha prodotto cartografie relative ai suoli su tre livelli di dettaglio. La carta dei suoli 1:250000 rappresenta in modo sintetico i suoli della regione; quella 1:50000 descrive i principali tipi di suolo di pianura e di alcune zone di collina, mentre la scala 1:10000 è stata utilizzata per descrivere in modo puntuale la distribuzione di suolo in zone a uso agricolo. La zona del medio e alto Appennino Romagnolo indagata è descritta dalla carta dei suoli 1:250000 (Figura 12). Essa è suddivisa in Unità Cartografiche (U.C.), ovvero insieme di poligoni aventi caratteristiche simili, e le U.C. di interesse in questo studio sono le U.C.6Ea e U.C.7Ba relative appunto al medio e alto Appennino romagnolo.



Figura 12: Particolare della carta dei suoli 1:250000 relativa alla zona della provincia di Forlì Cesena. Sono visibile in blu l’unità cartografica 7Ba e in verde l’unità cartografica 6Ea.

Unità cartografica 6Ea L'U.C.6Ea include suoli del medio Appennino caratterizzati da un elevato dislivello tra crinali e impluvi nei quali prevalgono versanti irregolari modellati spesso da fenomeni franosi. Le quote raggiunte da questo raggruppamento sono comprese tra i 600 e i 1100 m. La conformazione della zona è costituita da versanti semplici e ripidi con vaste zone ad affioramento roccioso dove la copertura vegetale risulta scarsa; sono presenti versanti semplici boscati e versanti irregolari interessati da fenomeni franosi. I suoli sono in genere molto ripidi, pietrosi, rocciosi e superficiali; hanno in genere tessitura media e sono molto ghiaiosi nella parte più profonda. Possiedono in genere una buona disponibilità di ossigeno e sono solitamente calcarei e debolmente alcalini nella parte più superficiale. Sono suoli formatasi da materiali derivati da marne e arenarie e la loro evoluzione è condizionata da fenomeni erosivi per ruscellamento. Nei versanti boscati i suoli hanno un forte differenziamento del profilo dato da alterazione biochimica per decarbonatazione e acidificazione. I suoli che caratterizzano questa unità cartografica sono denominati Monte Guffone, Corniolo e Campore e ricoprono rispettivamente il 60, il 20 e il 30 % della superficie dell'U.C.(geo.regione.emilia-romagna.it).

MonteGuffone I suoli denominati Monte Guffone si trovano solitamente in posizione di crinale, nelle parti alte del versante e risultano essere molto ripidi, pietrosi e relativamente poco profondi. Sono suoli forestati caratterizzati da un differenziamento molto basso a causa degli intensi processi erosivi. Sono caratterizzati da pendenze che variano dal 45 all'80%, nascono su roccia madre di arenaria e marna superficiale e hanno una buona disponibilità di ossigeno. Sono solitamente molto calcarei. Si nota solitamente un orizzonte superficiale di circa 20 cm a tessitura franco-limosa, debolmente alcalino; un orizzonte profondo di circa 20 cm anch'esso a tessitura franco-limosa-ghiaiosa e moderatamente alcalino. L'uso di questo tipo di suolo è generalmente di tipo forestale con boschi cedui di latifoglie (geo.regione.emilia-romagna.it).

Corniolo I suoli di questa tipologia appartengono a versanti semplici con un'esposizione a nord e una copertura forestale continua. Hanno una grossa differenziazione del profilo, decarbonatazione completa e una tendenza all'acidificazione. Sono suoli molto ripidi con una pendenza variabile dai 45 all'80%; pietrosi, profondi e derivanti da roccia madre di tipo marnoso e

secondariamente arenaceo. Solitamente non sono calcarei. Possiedono orizzonti superficiali di circa 15 cm a tessitura franco-limosa, moderatamente acidi; gli orizzonti profondi sono in genere spessi 60-75 cm con tessitura franco-limosa-argillosa e debolmente acidi. Il substrato generalmente ha tessitura franco-limoso-ciottolosa e proprietà da neutre ad alcaline. Il Corniolo è prevalentemente un suolo adibito a uso forestale, con boschi cedui di latifoglie, di castagni da frutto e localmente di faggi.

Campore Questi sono tipicamente suoli che si ritrovano nelle parti più basse dei versanti. Sono solitamente suoli coltivati, agricoli e caratterizzati da un'alterazione biochimica con moderato grado di differenziazione a causa degli accumuli provocati da erosione per ruscellamento concentrato e discontinuo. I suoli Campore sono ripidi con una pendenza variabile dal 20 al 35%, derivanti da depositi di versante a composizione marnoso-arenacea e con una buona disponibilità di ossigeno. Hanno orizzonte superficiale di 30-40 cm a tessitura franco-limosa moderatamente alcalini e fortemente calcarei. Gli orizzonti profondi sono spessi solitamente intorno ai 40 cm, hanno una tessitura franco-limosa-argillosa e sono fortemente calcarei e moderatamente alcalini. L'uso attuale è prevalentemente di tipo agricolo con prati poliennali e seminativi.

Unità cartografica 7Ba Questa unità cartografica comprende suoli dell'Alto Appennino Romagnolo. La conformazione è caratterizzata da successioni di versanti a reggipoggio e franapoggio con incisioni lungo le linee di massima pendenza dovuti all'erosione idrica. Le quote variano tipicamente dai 900 ai 1500 m. I suoli sono molto ripidi con pendenze varianti dal 50 al 70%, rocciosi, pietrosi a tessitura media ghiaiosa e con una buona disponibilità di ossigeno, non sono calcarei e sono moderatamente acidi e con un substrato moderatamente alcalino. In base alla profondità subiscono grande variabilità. Sono suoli formati da materiali derivanti da arenarie stratificate e subordinatamente da materiali arenaceo pelitici; la diversificazione rispetto ai materiali originali è causata da alterazione biochimica che può originare una debole acidificazione. Sui versanti a reggipoggio i suoli sono caratterizzati da una debole differenziazione del profilo con orizzonti superficiali scuri a causa dell'apporto di materia organica; nei versanti a franapoggio i suoli possiedono invece un alto grado di differenziazione. Di questa unità

cartografica fanno parte i suoli Monchiello e Monte Tresca che occupano rispettivamente il 40 e il 45% della superficie dell'area. I primi sono caratteristici di versanti poco scoscesi a franapoggio, mentre i secondi si ritrovano in versanti più ripidi a reggipoggio e nelle zone di crinale (geo.regione.emilia-romagna.it).

Monchiello I suoli di questa tipologia sono solitamente molto ripidi, con pendenze che variano dal 50 al 70%; sono rocciosi, pietrosi e molto profondi. Derivano da materiale arenaceo su depositi di versante. Fino a oltre un metro e mezzo di profondità non sono calcarei. Hanno orizzonti superficiali di circa 15 cm a tessitura franco-sabbiosa moderatamente acidi; gli orizzonti profondi di circa 1 m di profondità hanno una tessitura franco-sabbiosa-ciottolosa, sono moderatamente acidi nella parte superficiale e debolmente alcalini nella parte inferiore. Il substrato è a tessitura franco-sabbioso e molto ciottolosa. L'uso del suolo è prevalentemente di tipo forestale con boschi cedui, di castagno da frutto e di faggio.

MonteTresca I suoli del genere Monte Tresca sono molto ripidi con una pendenza maggiore del 70%; sono rocciosi, pietrosi, superficiali, derivanti da rocce arenacee cementate e stratificate alternate a siltiti. Sono tipicamente a tessitura franco ghiaiosa, non calcarei e moderatamente acidi fino al substrato di 15-30 cm di profondità. L'uso attuale è di tipo forestale con boschi cedui a dominanza di faggio.

Uso del suolo La carte dell'uso del suolo mostrano il reale uso del suolo di determinate zone e consentono di effettuare scelte idonee a livello di programmazione ambientale e territoriale. Per quanto riguarda l'Emilia Romagna, la prima carta di uso del suolo 1:25000 è quella relativa al 1954 attraverso l'utilizzo di foto aeree. Secondo le direttive del progetto europeo Corine Land Cover, nel 2008, è stata effettuata un'ulteriore carta per mezzo di immagini satellitari QuickBird ad alta definizione del 2003.

I suoli di questa zona sono caratterizzati quasi esclusivamente da un uso di tipo forestale. Le aree meno ripide sono soggette a uso agricolo. I seminativi e i prati sono frequenti nei suoli dove le pendenze sono tali da limitare l'uso di mezzi. Nei suoli ripidi prevale la copertura forestale con boschi a dominanza di faggio

nelle aree più alte e con boschi misti di latifoglie o castagneti nelle zone del medio Appennino.

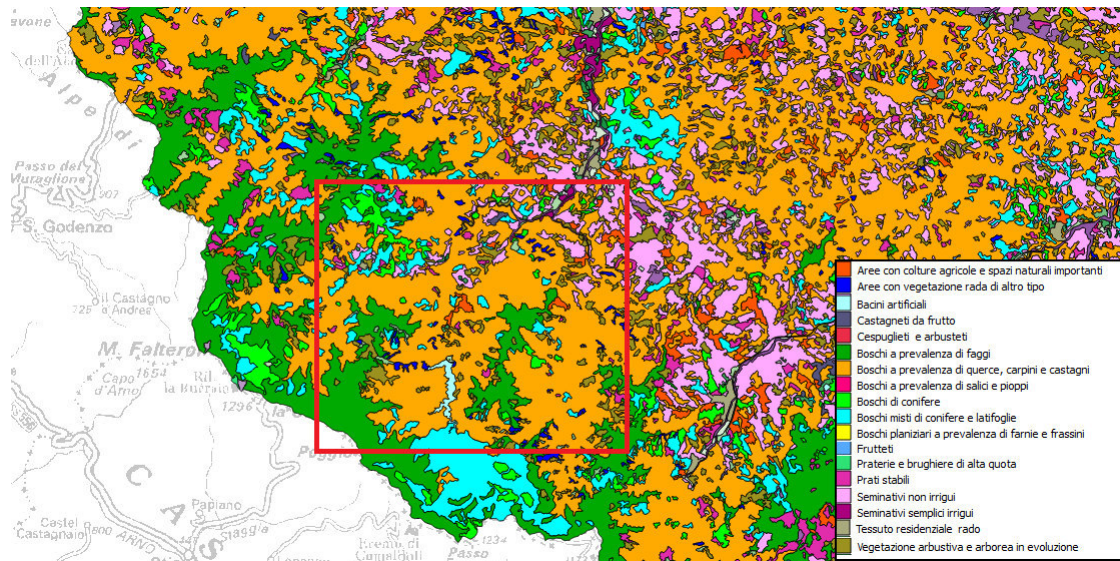


Figura 13: Particolare della Carta dell'Uso del Suolo 2008 ottenuta tramite QGis.

Dalla carta dell'Uso del Suolo del 2008 riportata in figura 13 si può osservare che la maggior parte del territorio limitrofo alla Diga è occupato da boschi a prevalenza di querce, carpini e castagni; boschi a prevalenza di faggi; boschi misti di conifere e latifoglie; aree con vegetazione rada e seminativi non irrigui.

Carbonio organico Il suolo è il comparto ambientale che costituisce la più grande riserva di carbonio organico negli ecosistemi terrestri. La quantità di carbonio organico (CO) solitamente immagazzinata nei suoli è pari a 4 volte quella immagazzinata dalla vegetazione. La materia organica svolge infatti numerose funzioni: è fonte di energia per i microorganismi che vi abitano; conserva e fornisce i nutrienti necessari alla crescita vegetale; trattiene gli elementi grazie alla sua capacità di scambio cationico (CSC); migliora la struttura del suolo aumentandone la porosità e la densità apparente e regolandone i flussi idrici; riduce gli effetti negativi di metalli pesanti e inquinanti. Il carbonio organico aumenta poi la velocità di infiltrazione di acqua, riduce lo scorrimento superficiale e ne facilita la penetrazione. Una diminuzione di carbonio organico nel suolo è considerata una minaccia e un elemento di degrado del suolo stesso (Regione Emilia-Romagna, 2010)

La regione Emilia-Romagna ha, per questo motivo, creato carte alla scala 1:250000, relative al contenuto di C nei suoli dell'Appennino Emiliano Romagnolo a una profondità di 0-30cm e una di 0-100 cm. Il contenuto di carbonio nei primi 30 e 100 cm o ad una profondità minore o in orizzonti superficiali nel caso di suoli forestati è stimato considerando la distribuzione dei diversi tipi di suolo. Per quanto riguarda la carta relativa al contenuto di CO nei primi 100 cm; il medio Appennino Emiliano Romagnolo è caratterizzato da un contenuto medio di CO di $125Mg * ha^{-1}$ con un quantitativo complessivo di 58Mt; l' alto Appennino da un contenuto di $177Mg * ha^{-1}$ di CO con un quantitativo complessivo di 29Mt. La carta relativa al contenuto di carbonio organico riguardante i primi 30 cm di suolo (Figura 14) riporta, per quanto riguarda il medio Appennino un contenuto di CO medio di 1,67%, mentre nell'alto Appennino di 2,25% derivante da una diminuzione delle attività forestali che ne hanno permesso un maggior accumulo (Regione Emilia-Romagna, 2010).

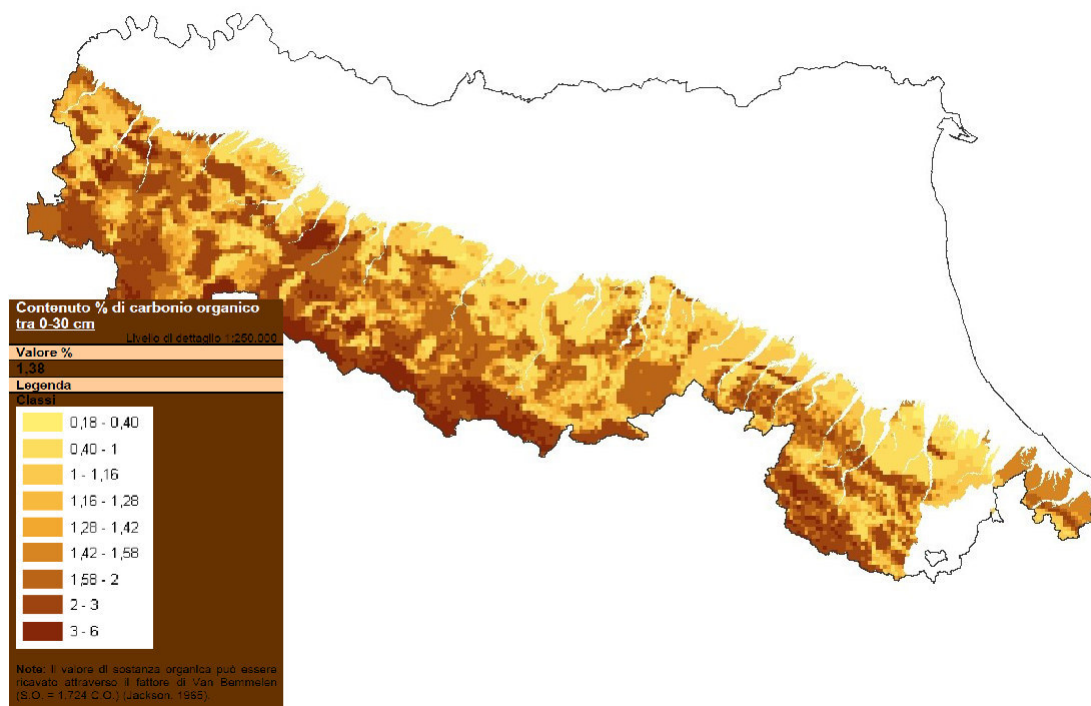


Figura 14: Carta del contenuto percentuale di Carbonio Organico nei suoli dell'Appennino Emiliano-Romagnolo strato 0-30 cm in scala 1:250000 (Regione Emilia-Romagna, 2010).

Protezione del suolo I fenomeni erosivi, le contaminazioni, la diminuzione di sostanza organica e l'impermeabilizzazione sono processi che portano a una sempre maggiore degradazione del suolo. La protezione del suolo individua tra le minacce principali e i processi di degradazione del suolo il fenomeno dell'erosione superficiale e degli smottamenti. In Emilia Romagna il 35% dei suoli di montagna è interessato da fenomeni di erosione. Per questo motivo la Regione Emilia-Romagna ha realizzato una carta del rischio di erosione idrica e gravitativa (Figura15). L'erosione idrica è un processo fisico che consiste nella perdita dello strato superficiale del suolo a causa dell'azione dell'acqua piovana. I fenomeni gravitativi sono invece i movimenti di roccia, detrito e terra, lungo il versante sotto l'influenza della gravità. La carta del rischio di erosione idrica è stata classificata individuando due classi di intervento:

1. zone a rischio erosione basso o tollerabile;
2. zone a rischio di erosione non tollerabile o a rischio franosità.

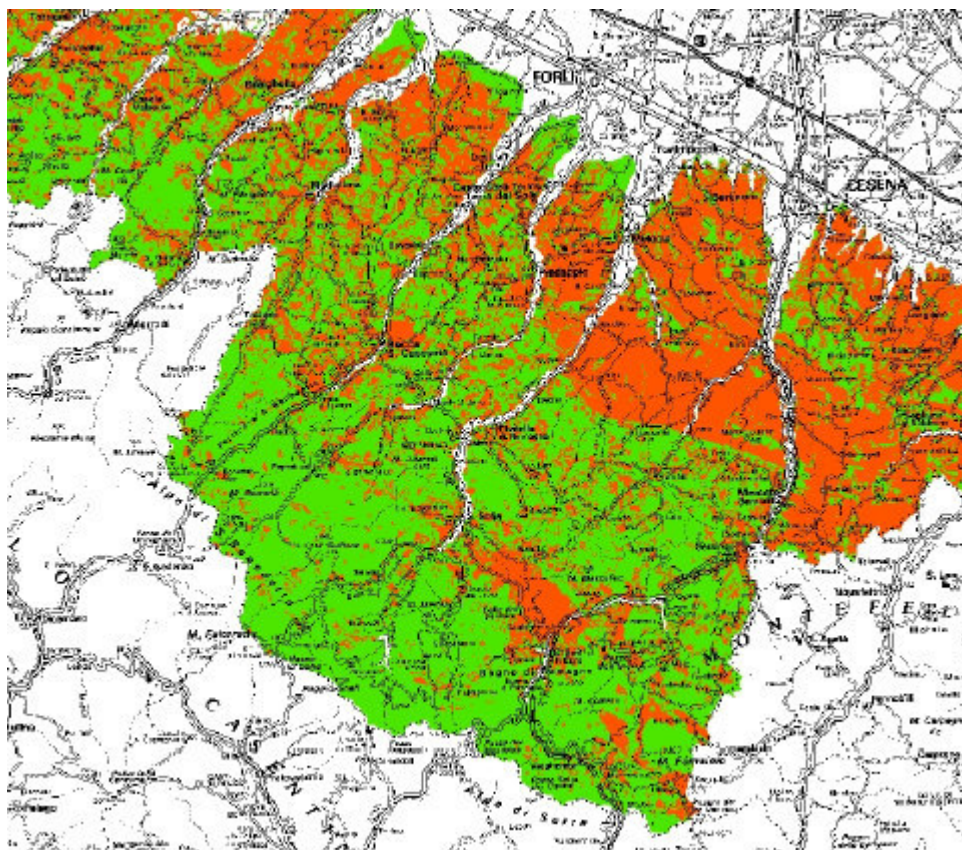


Figura 15: Particolare relativo alla zona di interesse della Carta del Rischio di Erosione Idrica e Gravitativa 1:250000 (Regione Emilia-Romagna)

Classe di erosione	Criterio	Descrizione	CLASSI Del. A.C. 99/2007	CLASSI Del. G.R. 363/2008	Descrizione
Erosione idrica molto bassa o tollerabile	Erosione $\leq 11,2$ t/(ha*anno)	La profondità del suolo, il substrato in prevalenza facilmente alterabile e la modesta pendenza ($<10\%$) rendono tollerabile la perdita di suolo da queste unità, (limite da McCormack et al 1982)	1	1	Rischio erosione molto basso o tollerabile
Erosione idrica bassa	Erosione 11,2-20 t/(ha*anno)	La profondità del suolo, il substrato in prevalenza facilmente alterabile e la moderata pendenza (10-15%) comportano una perdita di suolo da queste unità che richiede attenzione prioritaria	2	2	Rischio erosione non tollerabile o rischio franosità
Erosione idrica moderata	Erosione 20-50 t/(ha*anno)	La profondità del suolo, il substrato facilmente alterabile e la pendenza ($>15\%$) comportano una perdita di suolo da queste unità che richiede attenzione prioritaria	3		
Erosione idrica alta	Erosione >50 t/(ha*anno)		4		
Erosione gravitativa prevalente	Indice di franosità $>23\%$	L'intensità dei fenomeni gravitativi che interessano queste aree richiede attenzione prioritaria	999		

Tramite la figura 15 relativa alla carta del rischio di erosione, si osserva come la zona di studio sia soggetta a un rischio di erosione molto basso o comunque tollerabile.

Nella zona di montagna e collina individua poi due ambiti territoriali a diverso grado di dissesto:

- ambito territoriale di collina e di montagna instabile (aree a rischio franosità prevalente). Zone con rischio franosità prevalente riconducibili a fenomeni gravitativamente attivi e quiescenti; il rischio di movimenti di massa prevale sul rischio di erosione idrica .
- ambito territoriale di collina e di montagna stabile (aree a rischio di erosione idrica prevalente), dove i processi sono riconducibili a erosione e movimenti gravitativi superficiali riguardanti il suolo.

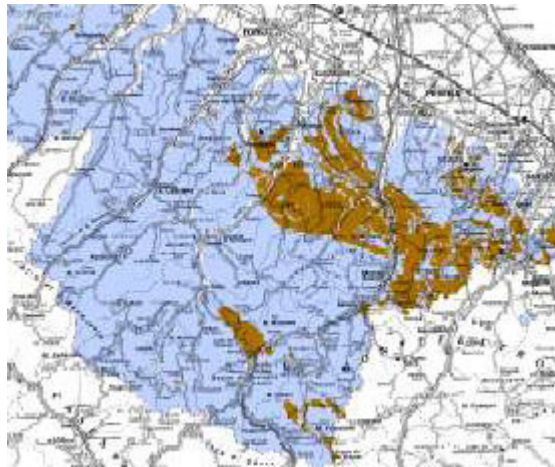


Figura 16: In azzurro gli ambiti territoriali di collina e montagna stabile (aree a rischio di erosione idrica). I marrone l'ambito territoriale di collina e montagna instabile (aree a rischio di franosità). Particolare della Carta del Rischio di Erosione idrica e gravitativa a supporto dell'Azione 'Gestione del Suolo'-PRSR 2007-2013 dell'Emilia Romagna con suddivisioni in ambiti territoriali.

I territorio regionale viene descritto attraverso 4 classi qualitative che evidenziano il fenomeno prevalente secondo l'Allegato 1 al PSR, semplificate in seguito a 2 classi nel DGR n. 363/ 2008. Per la valutazione dell'erosione idrica è stata applicata l'equazione Universale della perdita di suolo di Wischmeier e Smith (USLE):

$$A = R * K * LS * C * P$$

Dove A rappresenta la perdita di suolo per unità di superficie, R l'erosività delle piogge ovvero la capacità di disintegrare gli aggregati del suolo e renderli

disponibili al trasporto; K l'erodibilità del suolo ossia la facilità con cui il suolo viene staccato dall'azione battente delle piogge. Il fattore LS rappresenta il fattore morfologico, indica l'effetto della topografia, è una stima la capacità di trasporto del sedimento per scorrimento superficiale; il fattore C è il fattore di copertura del suolo che va a valutare l'effetto della copertura vegetale e delle tecniche culturali nei confronti dei processi erosivi. Il fattore P , relativo alle tecniche sistematorie, indica l'effetto antierosivo delle opere di sistemazione del suolo (Guermandi e Staffilani, 2006).

La zona di studio risulta ricadere (Figura 16) nella classe 1 ovvero in zone con un rischio di erosione bassa o tollerabile, in un ambito territoriale stabile dove risultano maggiori i fenomeni di erosione idrica rispetto a quella gravitativa. La Formazione Marnoso Arenacea è infatti poco soggetta a fenomeni franosi mentre è caratterizzata da un alto rischio di erosione idrica. L'intensità erosiva dipende fortemente dalla pendenza dei suoi versanti e dalla protezione esercitata dalla copertura vegetale, spesso poco protettiva in quanto destinate a uso seminativo.

1.2.4 Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi, Monte Falterona e Campigna

Il Parco Nazionale delle Foreste Casentinesi comprende boschi e foreste tra i più estesi e i meglio conservati in Europa. Esso rappresenta infatti un sito a forte importanza naturalistica. Le prime notizie sull'area risalgono al Medioevo, quando il legno delle foreste veniva utilizzato come materiale da costruzione. La creazione del parco, così come lo si conosce tuttora, è avvenuta nel 1993; esso si estende su una superficie, a carattere montano e submontano, suddivisa tra Toscana e Romagna di 36400 ettari.



Figura 17: Mappa dei Siti di Interesse Comunitario e delle Zone di Protezione Speciale della provincia di Forlì-Cesena.

La quota più elevata che si raggiunge all'interno del parco è quella del Monte Falco (1657 m) facente parte del complesso del Monte Falterona di 1654 m. Il territorio romagnolo è caratterizzato da valli strette nelle quali si notano i vari affioramenti rocciosi derivanti dall'alternanza di strati di arenaria di colore beige-giallo e di marne di colore grigio chiaro. Il versante toscano è invece molto più dolce per via dei banchi di arenaria più dura rispetto alla formazione romagnola; è infatti caratterizzato dalla formazione arenaria del Macigno suddiviso in Macigno del Chianti e Macigno del Mugello. I suoli relativi alla parte toscana sono

relativamente profondi, poveri di carbonati e di scheletro; quelli dalle parte romagnola sono generalmente più sottili, ricchi di scheletro e tendenzialmente argillosi (www.parcoforestecasentinesi.it).

All'interno del Parco si possono ritrovare una grande quantità di emergenze, come cavità naturali, sorgenti; o di punti di interesse particolare quali la Cascade dell'Acquacheta, le Buche delle Fate e le Marmitte dei Giganti. Non sono però presenti bacini lacustri di origine naturale, l'unico lago presente è appunto l'invaso artificiale di Ridracoli (www.parcoforestecasentinesi.it).

Il territorio è coperto per più dell'80% da boschi e in base all'importanza naturalistica, viene suddiviso in 4 zone secondo il regime di tutela.

- zona A- Riserva Integrale. Aree ad eccezionale valore naturalistico nel quale l'ambiente viene conservato mantenendo invariati l'integrità e gli equilibri biologici;
- zona B- Riserva generale Orientata. Aree nelle quali si attuano attività di miglioramento ecosistemico e mantenimento di equilibri naturali e conservazione di elementi di importanza paesaggistica, storica e monumentale;
- zona C- Zone con risorse naturali, paesaggistiche e ambientali di notevole importanza;
- zona D- Centri abitati.



Figura 18: Immagine raletiva al Parco delle Foreste Casentinesi

All'interno del Parco sono presenti varie riserve naturali e siti di importanza comunitaria relative a Rete Natura 2000 caratterizzate dalla presenza di uno o più elementi naturali distinguibili per valore naturalistico. La Rete ecologica di Rete Natura 2000 è una rete costituita da Siti di Importanza Comunitaria (SIC) e Zone di Protezione Speciale (ZPS). Nel parco si trovano 12 tra SIC, ZPS e Siti di Importanza Regionale (SIR) come ad esempio il SIC IT4080001 'Foresta di Campigna, Foresta della Lama, Monte Falco'. Sono presenti inoltre 3 riserve integrali e 4 riserve biogenetiche che svolgono un ruolo di primaria importanza. Una riserva integrata corrisponde a una porzione di territorio nel quale non è presente alcun tipo di attività umana se non quelle a scopo di ricerca. Non sono presenti interventi di alcun genere, nè di tutela nè di sistemazione. Si ritrova qui la Riserva Integrata di Sasso Fratino, prima riserva costituita in Italia nel 1959, con estensione di 764 ettari posizionata alle spalle della Diga di Ridracoli tra i comuni di Santa Sofia e Bagno di Romagna, a tutela di un lembo di foresta tra i meglio conservati ed ad altissima naturalità. La morfologia di tale riserva è molto accidentata per la presenza di crinali e profondi fossi dovuti all'erosione delle marne e al crollo delle arenacee.

Flora e Fauna La flora del parco conta circa 1357 specie censite e 1125 indigene e ospita ecosistemi forestali e habitat di grande valore. Per avere una migliore caratterizzazione della zona è stata effettuata una carta della vegetazione in scala 1:10000 dove le varie tipologie sono indicate in termini fisionomico-strutturali e fitosociologici (ReteNatura 2000, 2009). La vegetazione più caratteristica è rappresentata dai boschi di faggio, sostituiti a volte da abete bianco che rappresentano la delimitazione tra orizzonte montano e collinare. Nelle zone meglio conservate si possono trovare anche frassini, aceri e tigli. Nella parte submontana e collinare si ritrovano cerri e carpini, castagneti seminaturali, spesso residuo di coltivazioni da frutto e boschi di roverella. Sono presenti inoltre querceti e boschi di latifoglie decidue solitamente riconducibili a atti di rimboschimento. Per quanto riguarda la vegetazione arbustiva si ha una distinzione tra arbusti montani e arbusti collinari rappresentati rispettivamente da specie come mirtillo, ginestra, felce e rovi, prugnolo, biancospino e sanguinello. Le aree prative destinate al pascolo sono solitamente di origine artificiale conseguenti a una distruzione forestale.

La fauna annovera altre 160 specie di vertebrati la cui presenza è garantita anche dalla scarsa densità abitativa. Le più importanti specie presenti sono quelle del lupo e dell'aquila reale, che nidifica sul Monte Penna nella Foresta della Lama; tornati a ripopolare stabilmente l'area negli ultimi tempi.

Si contano molte popolazioni di ungulati come cervi, daini, mufloni, caprioli e cinghiali. Sono ultimamente presenti anche esemplari di gatto selvatico solitamente stabilizzato in zone più meridionali. Si contano 139 specie di uccelli delle quali 100 regolari tra le quali il falco pellegrino, la poiana e l'astore. Per quello che riguarda i rettili e gli anfibi sono segnalate importanti specie come nel primo caso la vipera e il biacco; e nel secondo la salamandra dagli occhiali e il tritone alpestre (ReteNatura 2000, 2009).

1.3 Sedimenti

I sedimenti rappresentano tutti i materiali solidi, organici e inorganici, che vengono depositati sul fondo di un corpo idrico. Essi sono infatti costituiti da quattro componenti principali: acqua interstiziale che comprende quasi il 50% del volume, fase inorganica, materiale organico di origine naturale e sostanze inquinanti. La composizione dei sedimenti rappresenta un fattore molto importante per lo studio geochimico di un ambiente acquatico, essi sono infatti indispensabili per poter determinare le dinamiche che coinvolgono i corsi d'acqua e i possibili inquinanti a loro legati. All'interno dei sedimenti, sia fluviali che lacustri, vanno a concentrarsi infatti possibili inquinanti che possono poi spostarsi insieme al sedimento o venire rilasciati e andare a interagire con le diverse parti ambientali. Per le loro caratteristiche conservative e la loro capacità di accumulare inquinanti, i sedimenti vengono ampiamente utilizzati in studi ambientali (Galassi e Provini, 1993). I contaminanti che vengono adsorbiti possono essere di origine antropica o naturale derivanti per esempio da eruzioni vulcaniche o incendi boschivi, essi una volta immessi nel corpo idrico possono andare incontro a diluizione o ad adsorbimento legandosi al particolato e precipitando successivamente sul fondo. I sedimenti fluviali sono caratterizzati da una composizione mineralogica direttamente associata alla roccia madre dalla quale derivano e sono inoltre influenzati dal grado di alterazione, dalla morfologia del bacino e dai fattori climatici. La loro composizione chimica può poi essere condizionata dalle attività umane, sia civili che industriali, che inducono nel comparto acquatico sostanze tossiche come metalli pesanti e microinquinanti acquatici oppure composti che, come ad esempio i nutrienti, se presenti a elevate concentrazioni, sono potenziali inquinanti. Una volta incorporati nel sedimento, gli elementi e i composti chimici possono subire differenti destini a seconda delle condizioni presenti sul fondo del corpo idrico e delle caratteristiche chimico-fisiche del composto considerato (Marchetti, 1993). Un sedimento contaminato è definito come "suolo, sabbia, minerale, sostanza organica accumulata sul fondo di un corpo idrico e contenente sostanze tossiche o pericolose a livelli che possono generare effetti negativi su salute umana o sull'ambiente" (U.S. EPA, 1998). La contaminazione può interessare direttamente o indirettamente gli organismi e può provocare un rilascio continuo e a lungo termine per gli ecosistemi e la salute umana.



Figura 19: Corso di un fiume dove sono stati campionati i sedimenti

La parte più fine del sedimento rappresenta la parte geochimicamente più attiva poichè, avendo una superficie specifica maggiore, è in grado di assorbire una maggior quantità di contaminanti e metalli pesanti che possono essere successivamente rilasciati. Dalla granulometria e dalla loro natura e distribuzione dipende il grado di assorbimento e la capacità di concentrazione di inquinanti nel sedimento (Santiago et al., 1994). I sedimenti svolgono inoltre un ruolo centrale in processi di deposizione, accumulo e trasporto e grazie a questi è possibile determinare le caratteristiche chimico-fisiche di luoghi a monte del sito di campionamento. Essi sono fondamentali per determinare la salute di un ecosistema acquatico e le sue interazioni con le acque superficiali. Un ulteriore vantaggio offerto dai sedimenti riguarda la loro facilità di prelevamento e di trattamento dei campioni. Per quanto riguarda i sedimenti di lago naturale o di diga, essi subiscono un destino differente rispetto ai sedimenti fluviali. I sedimenti fluviali risultano infatti un sito di accumulo temporaneo in quanto sono soggetti a fenomeni ciclici di sospensione e sedimentazione finchè non raggiungono un bacino lacustre o la costa dove invece si ha una sedimentazione definitiva. All'interno di un lago si ha invece una deposizione definitiva e i sedimenti difficilmente vengono riportati in sospensione e rimobilizzati. Internamente a un lago poi, oltre ai sedimenti trasportati dai fiumi e quindi alloctoni, sono presenti anche sedimenti autoctoni prodotti nella zona costiera del lago costituiti quasi esclusivamente da materiale organico. I sedimenti lacustri vengono inoltre depositati a fino a formare un delta che si estende

sempre più verso valle. Il sedimento fine, spinto dalle energia della corrente, finisce per depositarsi più lontano rispetto al sito di immissione o addirittura, nei casi di dighe, può andare a depositarsi a valle della stessa. La geochimica dei sedimenti rappresenta il miglior modo per valutare il grado e l'estensione di una contaminazione (Albanese et al., 2013). Studi sulla valutazione della qualità dei sedimenti permettono di determinare aree con problemi di inquinamento, il loro livello di degrado e il possibile rischio ambientale. Una buona qualità di un corpo idrico risulta essenziale per la salute di tutti gli organismi che possono accumulare nei loro tessuti sostanze chimiche tossiche, per l'intero ecosistema e per la salute umana.

1.3.1 Quadro normativo e *sediment quality guidelines*

L'analisi dei sedimenti, come detto, contribuisce a determinare lo stato di qualità di un corpo idrico e di conoscere il suo possibile livello di inquinamento. A livello normativo, in Italia, non sono però presenti linee guida e standard di qualità specifici. Attraverso il DM 367/03 "Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del D.Lgs 19 maggio 1999, n°152" vengono presi in considerazione lo studio e il monitoraggio degli ambienti acquatici in tutte le sue componenti: sono infatti fissati standard di qualità per le acque interne superficiali e marino-costiere e, nella tabella 2 del decreto, sono individuati gli standard di qualità dei sedimenti delle acque marino-costiere, di lagune e di stagli costieri per alcuni tipi di metalli, IPA, pesticidi, diossine, furani e PCB. Tale decreto non prende però in esame i sedimenti riguardanti le acque interne al cui riguardo sono spesso utilizzati i valori limite di concentrazione espressi per i suoli dal D.Lgs 152/06. Il D.Lgs 152/06 è considerato ad oggi, il testo normativo di riferimento italiano sulle tematiche di protezione ambientale e contiene al suo interno standard e linee valutative per tutte le matrici ambientali, in esso non sono però riportati standard di qualità relativi ai sedimenti ma solo a protezione e bonifica di suoli contaminati. Con il DM 56/09 regolamento relativo ai "criteri tecnici di monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale" si sono introdotti nuovi criteri di monitoraggio e classificazione dei corpi idrici, si sono poi effettuati cambiamenti sugli standard di qualità di

determinate sostanze rispetto alle concentrazioni riportate nel DM 367/03 tenendo conto, anche in questo caso, solamente relativo alle aree marino-costiere. Le concentrazioni vengono espresse come SQA-MA ovvero valori di concentrazione media annua di una determinata sostanza in mg/kg. Nella tabella 4 è riportato un confronto tra le concentrazioni espresse come standard di qualità per i sedimenti marino-costieri nei DM 367/03 e DM 56/09 e quelle sulla qualità dei suoli come espresse dal D.Lgs 152/06. Vengono riportate solo le concentrazioni relative ai metalli in quanto, in questo lavoro, vengono valutati solamente tali sostanze, senza valutare altri possibili contaminanti (ISPRA, 2011).

	DM 367/03	colona A D.Lgs 152/06	colona B D.Lgs 152/06	DM 56/09
mg/kg				
As	12	20	50	12
Cd	0,3	2	15	0,3
Cr tot	50	150	800	50
Cr VI	2			5
Hg	0,3	1	5	0,3
Ni	30	120	500	30
Pb	30	100	10000	30

Tabella 4: Tabella relativa alla normativa nazionale italiana utilizzata come linee guida per la qualità dei sedimenti. I valori sono espressi come concentrazioni in mg/kg. Le colonne A e B del D.Lgs 152/06 rappresentano le concentrazioni soglia per la qualità di suoli rispettivamente per le aree verdi, agricole o ad uso abitativo e per le aree industriali.

L'ex APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici), accorpata ora all'interno dell'ISPRA, ha poi proposto dei limiti chimici di riferimento per i sedimenti fluviali ("Proposta Fiume Saline-Alento) derivandoli da lavori condotti a scala nazionale, come il progetto FOREGS, attraverso un approccio basato sui valori di fondo. I valori chimici di riferimento (LCR) rappresentano livelli in grado di evidenziare tratti di corsi d'acqua per i quali è necessaria un indagine più avanzata (Baciocchi et al. 2008). A livello europeo a regolare il tema di tutela delle acque è la direttiva 2000/60/CE ovvero la Water Framework Directive, la quale, in sintesi a tutti i suoi scopi, prefigge, a tutti gli stati membri, il raggiungimento entro il 2015 di uno stato di qualità 'buono' per tutte le acque superficiali interne, di transizione e sotterranee; attraverso il monitoraggio

da acque, sedimenti e biota. A questo proposito, per quanto riguarda il biota e i sedimenti, non vengono fissati standard di qualità ambientale, bensì viene affermato che: “è opportuno limitare le SQA (*sediment quality assessment*) a livello comunitario alle sole acque di superficie” rimandando agli stati membri la possibilità di fissare standard di qualità per gli altri comparti ambientali. I singoli stati possono quindi decidere l’approccio migliore da utilizzare e, in molti casi, si è deciso di utilizzare come valori limite, quelli fissati per i suoli. Un esempio di nazione europea dotata di una propria classificazione di qualità è l’Olanda la quale, per i suoli e i sedimenti identifica due valori di concentrazione caratteristici delle varie sostanze: il valore soglia (*range value*) che indica il livello accettabile di qualità e il valore di intervento (*intervention value*) che rappresenta la concentrazione di un contaminante superata la quale si ha un serio rischio di eventi di contaminazione.

Dal punto di vista internazionale esistono diversi modi di definizione delle linee guida per la qualità dei sedimenti (Burton, 2002). In America ogni stato può definire singolarmente i valori di riferimento e il metodo per creare gli standard di qualità, attraverso valori soglia unitari, livelli di concentrazione o livelli di riferimento definiti dall’EPA. Ad esempio in regioni di diversi stati del Nord America per ciascuna sostanza vengono ricavati due valori di riferimento: il TEC e il PEC. Il TEC, *threshold effect concentration*, rappresenta la concentrazione di uno specifico contaminante al di sotto della quale sono raramente attesi effetti negativi sugli organismi bentonici; il PEC, *probable effect concentration*, rappresenta invece la concentrazione di ogni sostanza sopra la quale sono attesi effetti biologici nocivi. Le metodologie utilizzate per ottenere tali valori sono sia empiriche che teoriche basate sulla protezione degli organismi bentonici (Bacocchi et al., 2008). In Canada invece le linee guida si sono ottenute utilizzando le informazioni tossicologiche disponibili e vedono l’utilizzo di due concentrazioni di riferimento TEL, livello soglia d’effetto, ovvero la concentrazione sotto la quale ci si aspetta raramente di vedere un effetto negativo e PEL, *probable effect level*, che rappresenta il livello al di sopra del quale ci si aspetta un verificarsi di effetti dannosi (ISPRA, 2011). In Australia e Nuova Zelanda sono invece definite linee guida per ogni contaminante individuando due concentrazioni caratteristiche ISQG-low e ISQG-high. In figura sono riportati i valori di concentrazione adottati dai vari stati come linee guida, si sono considerati i livelli di concentrazione soglia ovvero quelli al di sotto dei quali non sono attesi effetti avversi (ISPRA, 2011).

Nella tabella 5 sono mostrati i valori di concentrazione in mg/kg espressi come standard di qualità nei vari stati.

	DM 56/09	Normativa Olanda	LCR (APAT)	CBTEC (massachusset)	CBTEC (Wisconsin)	CBTEC (Florida)	TEL EPA (regione3)	Livello 1 (Minnesota)	ISQG (australia)	ISQG (Canada)	LEL (Ontario)
Sb			3		2			2			
As	12	29	13	9,29	9,8	9,8	9,8	9,8	20	5,1	6
Cd	0,3	0,8	0,5	0,99	0,99	1	0,99	0,99	1,5	0,6	0,6
Co		9				50	50				
Cr tot	50	100	47	43,4	43	43	43,4	43	26	37,3	26
Cr VI	5		5								
Cu		36		31,6	32	32	31,6	32	65	35,7	16
Hg	0,3	0,3	0,4	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,15	0,17	0,2
Ni	30	35	56	22,7	23	23	22,7	23	21		16
Pb	30	85	41	35,8	36	36	35,8	36	50	35	31
Mn					460		460				460
Ag					1,6	1	1		1		
Zn		140		121	120	120	121	121	200	123	120

Tabella 5: Confronto tra le concentrazioni espresse (mg/kg) come standard di qualità nei vari stati. In questo caso, negli stati dove fossero presenti vari valori di riferimento, viene riportato il livello di concentrazione minore ovvero quello al di sotto del quale non ci si aspetta nessun effetto negativo.

Dal grafico sottostante (figura 20) si evince che i valori soglia presi come riferimento tra i vari stati non sono molto diversi tra loro e che quelli italiani, benchè relativi ai soli sedimenti marini, risultino corrispondenti o minori degli altri standard.

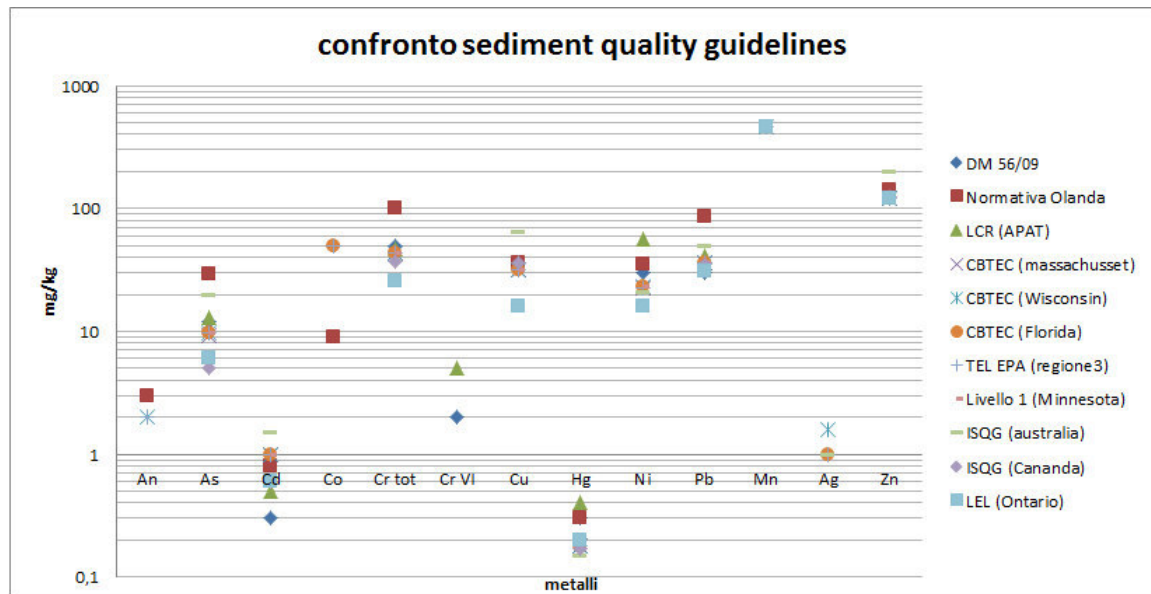


Figura 20: Confronto tra le linee guida sulla qualità dei sedimenti proposte dai vari stati

Le *sediment quality guidelines* sono state utilizzate per molteplici ambiti tra cui la progettazione di programmi di monitoraggio, l'interpretazione di dati storici, la definizione di obiettivi di qualità da raggiungere mediante lo sviluppo di specifici iter gestionali comprendenti per esempio attività di drenaggio e bonifica (Long e MacDonald, 1998). Per poter creare degli standard di qualità per i sedimenti si deve adoperare un approccio triad; ossia sono da considerare sia la parte chimica, con lo studio dei vari componenti organici e inorganici presenti nella matrice; che soprattutto la parte tossicologica e biologica effettuando quindi test di tossicità e test biologici sugli organismi bentonici presenti all'interno del sedimento. I principali metodi utilizzati per la definizione delle *sediment quality guidelines* vedono l'uso di tre differenti metodi: teorici, empirici e combinati. Gli approcci teorici si basano su correlazioni teoriche tra le concentrazioni di contaminanti dei sedimenti e le concentrazioni degli stessi nelle acque interstiziali; gli approcci empirici vedono invece l'utilizzo di dati in campo favorendo correlazioni tra le concentrazioni dei contaminanti nei sedimenti i loro effetti sugli organismi bentonici mentre il metodo combinato risulta derivare dall'unione di più approcci metodologici.

Per la sola analisi dei metalli non esistono metodi generici validati ma solamente metodi sito-specifici e non è quindi possibile definire degli standard di qualità (Qualità dei sedimenti, 2008). Occorre considerare poi che i valori di fondo naturale dei metalli nei sedimenti presentano una significativa variabilità in funzione delle caratteristiche geografiche, geologiche e dal grado di antropizzazione dell'area (Chapman et al., 1999).

2 Obiettivo

L'obiettivo della tesi è concentrato sulla descrizione e valutazione delle caratteristiche dei sedimenti della Diga di Ridracoli dandone una caratterizzazione geochemica tessiturale completa. Si sono considerati poi i bacini a monte e a valle della diga stessa per poter avere un confronto rispetto alle caratteristiche dei terreni del lago. La conoscenza dei sedimenti fluviali è molto utile al fine di prevedere potenziali inquinamenti. Si prendono in esame come confronto per questo studio le concentrazioni presenti nel DM 56/09, i livelli chimici di riferimento (LCR) proposti dall'APAT e le soglie TEC e PEC ottenute dalle SQG americane per valutare se vi sono superamenti rispetto ai limiti normativi. Come precedentemente detto riguardo le linee guida sui sedimenti, queste sono calcolate in modo diverso in ogni stato e non si può perciò ritenere limite veritiero una concentrazione proposta da una SQG, esse sono utilizzate in questo studio solo come elemento di confronto. Si sono poi costruite delle soglie relative ai valori di fondo calcolati in loco per vedere l'andamento dei vari punti campionati nei confronti di tale soglia. Nel caso di superamenti essi possono essere causati da una natura geologica dell'area caratterizzata appunto da presenza di minerali argillosi oppure da un accumulo dovuto a fenomeni di inquinamento. Per quanto riguarda la diga, in essa si suppone sempre una più alta concentrazione di metalli rispetto ai bacini circostanti dovuta a fenomeni di accumulo.

3 Dati e Metodi

Il lavoro svolto nel corso di questa tesi può essere suddiviso in tre fasi; la prima fase di raccolta dei campioni, la seconda relativa alle analisi dei campioni e infine l'ultima concernente l'interpretazione dei risultati ottenuti dalle analisi. La fase di campionamento è stata effettuata direttamente dalla sottoscritta con l'aiuto del professor Dinelli e del personale della Diga di Ridracoli che ha messo a disposizione i suoi mezzi. Le fasi di analisi di laboratorio sono state eseguite in parte presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali dell'Università di Bologna, sezione di Geologia, relative alle analisi XRF e L.O.I; e in parte presso i laboratori dell'U.O.S. di Ravenna dello stesso Dipartimento per quello che ha riguardato la di preparazione dei campioni, le analisi granulometriche e le analisi al CHN. Una aliquota di campione è stato inviata in Canada presso l'ACME analytical laboratories ltd. di Vancouver dove si sono effettuate ulteriori analisi relative alla composizione minerali tramite un preventivo trattamento con acqua regia. Per il trattamento e l'elaborazione dei dati si sono utilizzati software differenti quali Word, Excel, L^AT_EX, GCDkit 3.00, Past, ProUCL e QGIS 2.0.1.

3.1 Campionamento sedimenti

Il campionamento è stato effettuato nei mesi di Giugno e Luglio 2014, i campioni sono stati prelevati in tre modi differenti in base alla tipologia dei sedimenti. Si sono infatti campionati sedimenti fluviali direttamente dal letto di corsi d'acqua, e sedimenti relativi alla diga. Di questi alcuni direttamente dalle zone profonde e altri dalle zone di riva, in modo da valutarne una loro differenza. Volendo conoscere la composizione geochimica dei sedimenti della diga di Ridracoli e di come questi siano caratterizzati dagli apporti dei fiumi immissari o come differiscano rispetto ai fiumi a monte e a valle della stessa si è proceduto con un disegno di campionamento in grado di valutare tutti questi aspetti.

Si sono infatti considerati i fiumi le cui acque vengono convogliate alla diga per mezzo della galleria di gronda a monte di questa in modo da poter valutare se vi fosse una dipendenza tra le caratteristiche del sedimento autoctono con quello alloctono della diga. La galleria di gronda, come precedentemente detto, raccoglie le acque dei bacini del Bidente di Campigna, del Bidente di Celle e del torrente Fiumicello per portarle al lago di Ridracoli. Di questi fiumi sono stati effettuati

5 campioni: 2 lungo rami del Bidente di Celle, 2 nel Bidente di Campigna e uno lungo il torrente Fiumicello. Si sono poi campionati anche punti lungo il Bidente di Corniolo e punti a valle della diga stessa lungo il Bidente di Ridracoli e lungo il Bidente fino all'abitato di Santa Sofia. Per quanto riguarda i sedimenti fluviali sono stati raccolti in tutto 12 campioni. In figura 21 sono mostrati i punti di campionamento.

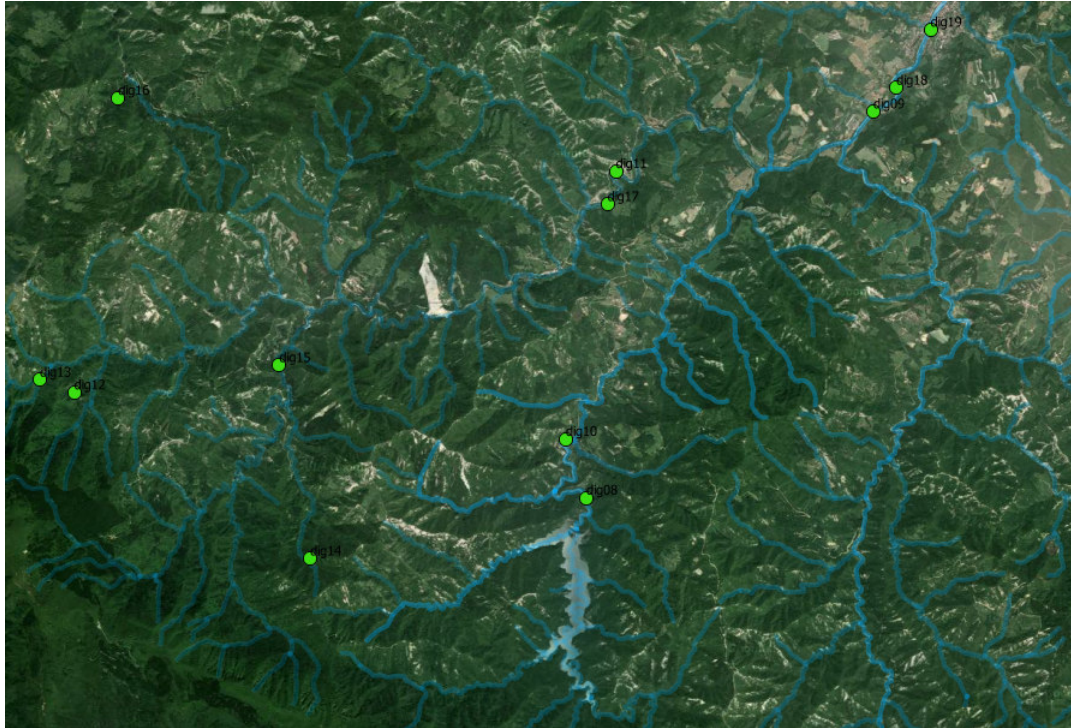


Figura 21: Mappa dei campionamenti effettuati lungo i fiumi

I campioni sono stati raccolti lungo la riva dei fiumi cercando di evitare zone troppo ricche di materia organica o troppo sassose. Il campione di sedimento raccolto è stato poi setacciato manualmente in campo con l'uso di un setaccio da 180 μm , in modo da trattenere solo la parte più fine, e conservato in bottiglie di plastica.

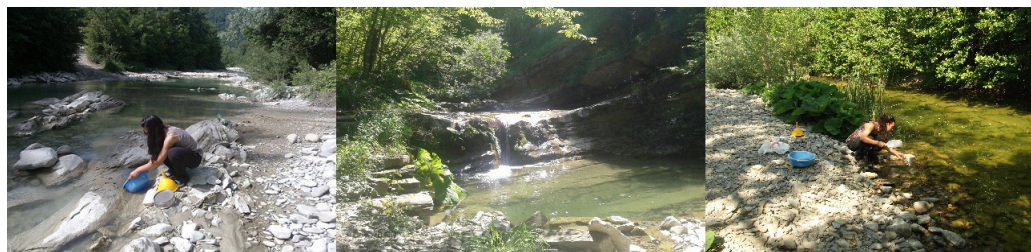


Figura 22: Campionamento dei sedimenti fluviali

Per quanto riguarda i campioni relativi alla diga ne sono stati prelevati 7 sulle sponde del lago nei punti di immissione dei fossi e 20 all'interno dello stesso, lungo tutta la sua estensione, la figura 23 mostra i punti di campionamento relativi.

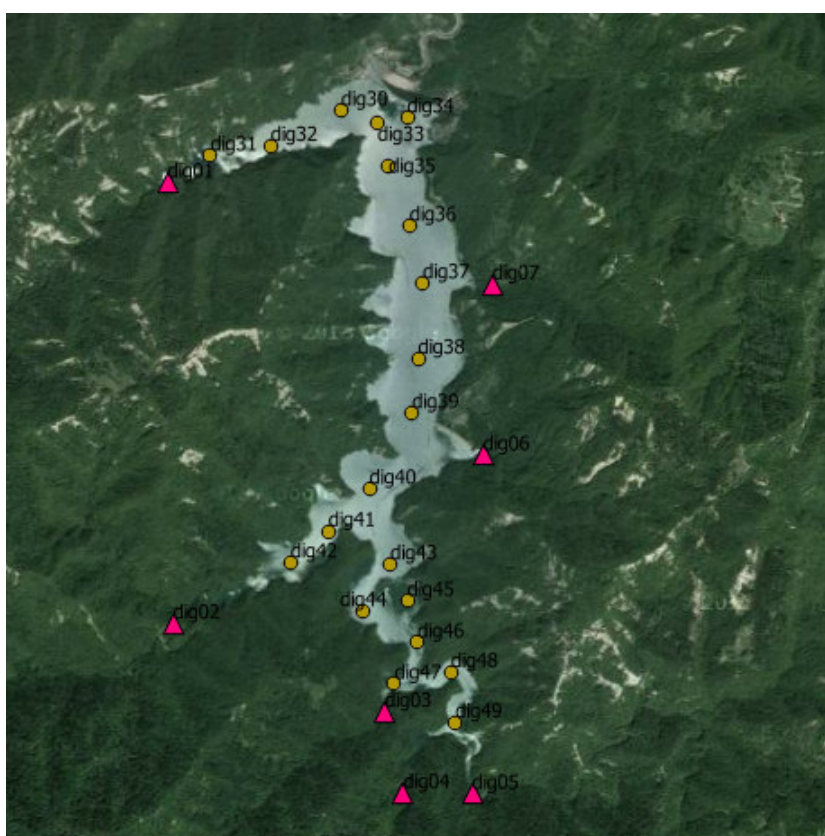


Figura 23: Mappa relativa ai campionamenti effettuati in diga e presso i punti di confluenza

La diga infatti, oltre a essere alimentata dai corsi principali, è inoltre incrementata anche da altri piccoli fossi laterali che ne causano anche la tipica conformazione. I sedimenti prelevati dalle sponde del lago nei punti di immissione

dei fiumi, sono stati raccolti grazie a una specie di mestolo allungato e conservati in bottiglie di plastica. Su tali sedimenti non sono stati effettuati trattamenti in loco.

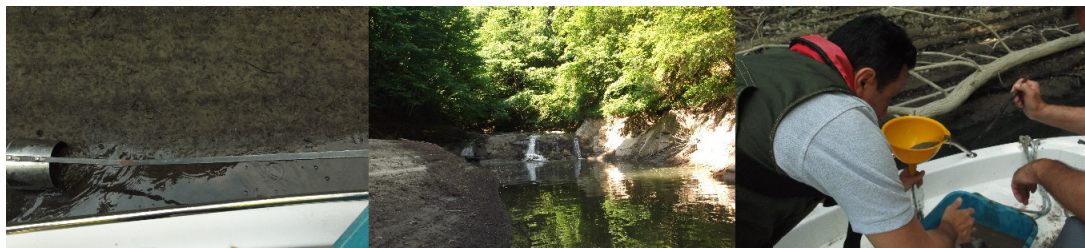


Figura 24: Le foto mostrano il campionamento dei sedimenti presso le zone di immissione dei canali

I campioni sui sedimenti di fondo del lago sono stati prelevati grazie all'utilizzo di una benna tipo Van Veen collegata a una carrucola sulla barca. I 20 campioni sono stati effettuati cercando di mantenere la stessa distanza l'uno dall'altro e in modo da ricoprire quasi l'intera superficie del lago. Le profondità di campionamento sono differenti in base alla conformazione originale del lago, vi sono infatti zone che raggiungono, nel periodo del nostro rilievo, grazie alla quantità di acqua presente, profondità di 70 m. Vi sono poi, sempre a causa della presenza o meno di acqua nel lago, sedimenti che non hanno mai visto la luce negli ultimi 30 anni, e sedimenti che invece, nei periodi di magra, risultano ritrovarsi all'aria. I campioni prelevati sono stati conservati tali e quali in appositi contenitori. La tabella 6 mostra la totalità dei punti campionati con le relative coordinate.



Figura 25: Le immagini si riferiscono al campionamento effettuato in diga sui sedimenti di fondo

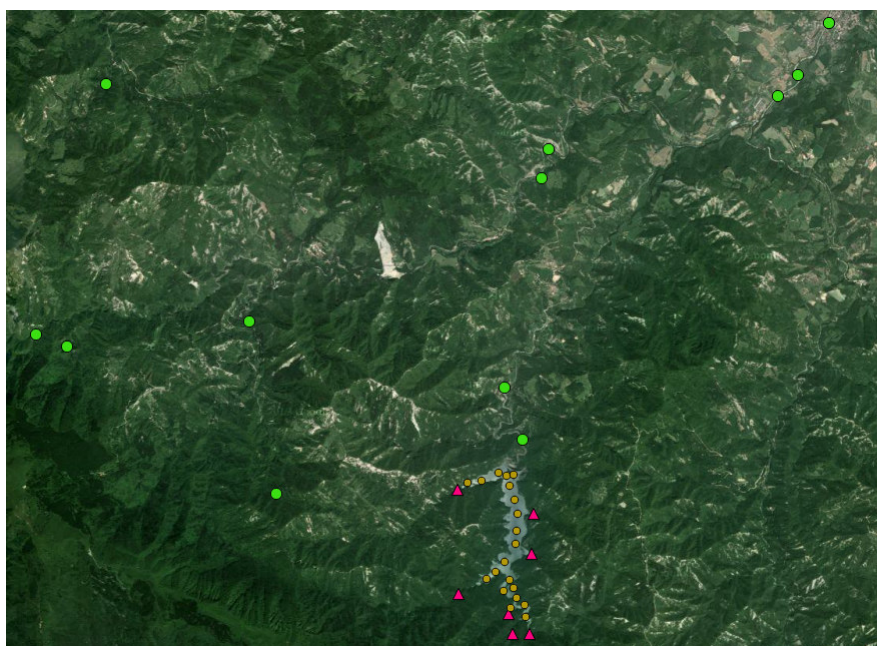


Figura 26: Mappa completa dei campionamenti effettuati

nome	X coord	Y coord	nome bacino	località	profondità
dig01	726997	4861270	rio celluzze	diga di ridracoli	
dig02	727083	4859442	rio ammanatoia	diga di ridracoli	
dig03	727976	4859107	fosso degli altari	diga di ridracoli	
dig04	728064	4858772	fosso della lama	diga di ridracoli	
dig05	728351	4858779	fosso del molino	diga di ridracoli	
dig06	728348	4860185	fossone	diga di ridracoli	
dig07	728363	4860895	fontanone	diga di ridracoli	
dig08	728113	4862187	bidente di ridracoli		
dig09	732403	4868377	bidente	settegalli	
dig10	727759	4863094	bidente di ridracoli	ponte	
dig11	728399	4867304	bidente	zerbalino	
dig12	720024	4863560	fosso		
dig13	719479	4863741	bidente delle celle		
dig14	723812	4861088	bidente di campigna	in alto	
dig15	723226	4864094	bidente di campigna	in basso	
dig16	720560	4868183	fiumicello		
dig17	728287	4866785	bidente	zerbale	
dig18	732751	4868760	bidente	capaccio	
dig19	733254	4869685	bidente	santa sofia	
dig30	727709	4861593		diga di ridracoli	49m
dig31	727172	4861388		diga di ridracoli	15m
dig32	727421	4861437		diga di ridracoli	34m
dig33	727862	4861550		diga di ridracoli	36m
dig34	727984	4861574		diga di ridracoli	71m
dig35	727915	4861371		diga di ridracoli	71m
dig36	728010	4861125		diga di ridracoli	45m
dig37	727807	4861729		diga di ridracoli	63m
dig38	728073	4860889		diga di ridracoli	60m
dig39	728047	4860349		diga di ridracoli	47m
dig40	728012	4860354		diga di ridracoli	38m
dig41	727716	4859848		diga di ridracoli	28m
dig42	727563	4859712		diga di ridracoli	21m
dig43	727978	4859719		diga di ridracoli	27m
dig44	727872	4859521		diga di ridracoli	27m
dig45	728054	4859570		diga di ridracoli	23m
dig46	728102	4859399		diga di ridracoli	19m
dig47	728012	4859224		diga di ridracoli	12m
dig48	728246	4859281		diga di ridracoli	13m
dig49	728256	4859281		diga di ridracoli	8m

Tabella 6: tabella relativa ai campioni raccolti con specifiche coordinate, località e profondità

3.2 Analisi dei sedimenti

Una volta effettuata la campionatura, i sedimenti sono stati portati in laboratorio e sono cominciate le procedure di preparazione dei campioni, ovvero sedimentazione all'interno di bottiglie di plastica, setacciature e essiccazione. Le analisi granulometriche hanno riguardato i campioni relativi alla diga, sia quelli di fondo che delle sponde. Le altre analisi, CHN, XRF e LOI; si sono effettuate su tutti i campioni analizzando anche differenti granulometrie degli stessi: per quanto riguarda i campioni prelevati sugli affluenti del lago infatti sono stati analizzati sia i sedimenti nella loro totalità che quelli setacciati con un setaccio a maglia di 180 μm ; i sedimenti di fondo sono stati analizzati tali e quali mentre quelli relativi ai fiumi con una granulometria minore a 180 μm . In tutti i casi, i campioni una volta setacciati, sono stati messi in stufa a 50°C a seccare.

3.2.1 Analisi granulometrica con sedigrafo

Per l'analisi granulometrica si è utilizzato, presso i laboratori dell'U.O.S di Ravenna del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, di un sedigrafo a raggi X, Micromeritics SediGraph 5100, in grado di determinare le composizioni granulometriche di un campione di sedimento. I campioni di sedimento da analizzare sono quelli relativi alla diga con granulometria inferiore a 63 μm , precedentemente seccati. Il campione di circa 5 g, prima di essere analizzato al sedigrafo è preparato tramite l'aggiunta di esametafosfato di sodio $(\text{NaPO}_3)_6$ (Calgon). Questo tende a reagire con il calcio Ca^{2+} presente nel campione portando la formazione di esametafosfato di calcio insolubile; gli ioni calcio presenti nei colloidi vengono sottratti alle superfici e sostituiti con ioni sodio Na^+ i quali favoriscono la dispersione dei colloidi. Dopo l'aggiunta del Calgon, il campione è sottoposto per circa 20 minuti a un bagno ad ultrasuoni; il sonificatore permette infatti un riscaldamento e una migliore omogeneizzazione del sedimento; successivamente viene messo a agitare per creare una soluzione il più omogenea possibile. Il sedigrafo determina la distribuzione delle dimensioni delle particelle disperse in un liquido assumendo che seguano la legge di Stokes. Tale metodo è stato impiegato in una ampia varietà di applicazioni dalle analisi sui suoli a quelle sulle ceramiche, sui pigmenti e perfino sui cosmetici ed è in grado di fornire risultati sia accurati che riproducibili. Il sedigrafo determina il diametro di particelle in un range di 300 a 0,1 μm . Il metodo è basato su due fondamentali principi

fisici: la teoria della sedimentazione basata sulla Legge di Stokes e la teoria dell'assorbimento ai raggi X basata sulla Legge di Lambert-Beer. Tramite la legge di Stokes viene determinata la dimensione delle particelle in base alla velocità finale di sedimentazione; la concentrazione di massa relativa a ciascuna classe dimensionale è calcolata invece mediante l'assorbimento di un fascio di raggi X proiettato attraverso la frazione del campione in soluzione.

La legge di Stokes descrive il comportamento di una particella sferica in caduta libera all'interno di un fluido. Essa a un certo tempo acquisterà una velocità costante; quando la resistenza opposta alla viscosità del liquido è bilanciata dalla forza gravitazionale è raggiunta la velocità finale di sedimentazione.

$$D^2 = 18v\eta/(\rho - \rho_0)g$$

Le particelle più grandi vengono depositate più velocemente e tutte le particelle di una determinata dimensione sono depositate dopo un certo intervallo di tempo. Conoscendo il tempo, la zona di sedimentazione e la velocità di sedimentazione si può calcolare così il diametro delle particelle.

La legge di Lambert-Beer descrive la riduzione di intensità di un fascio di raggi X che attraversano un mezzo. Quando un fascio attraversa un mezzo una parte di essa viene assorbita mentre solo una parte viene riflessa provocando quindi una diminuzione di intensità. Viene calcolata per prima cosa l'intensità massima (I_{max}) della soluzione priva del campione mentre una volta introdotto il campione l'intensità risulterà minima (I_{min}). Durante il processo di sedimentazione la trasmissione di raggi X passerà da I_{min} a I_{max} e permetterà di calcolare la concentrazione di massa delle particelle.

3.2.2 Analisi elementare CHN

L'analisi con il CHN permette di avere una rapida determinazione di elementi quali C, H, N e S in matrici organiche e in vari tipi di materiali (Thompson, 2008). L'analisi si basa sul principio della Dinamic Flash Combustion che porta alla completa e istantanea ossidazione del campione attraverso una combustione all'interno di una colonna impaccata a una temperatura di 1700° C. La Flash Combustion permette di bruciare tutta la frazione organica presente nel campione convertendo le molecole nei loro prodotti di combustione allo stato di ossidazione maggiore formando così i componenti finali CO_2 , NO_x , H_2O e SO_2 . Il campione da analizzare viene messo nell'analizzatore all'interno di un crogiuolo di argento e inserito nella colonna dove avverrà la combustione. Tale colonna è suddivisa in 3 parti; la parte iniziale è quella dove avviene la vera e propria combustione per mezzo di un flusso di O_2 e di He, la parte sottostante è composta da ossido di Rame e l'ultima parte da Rame elettrolitico metallico.

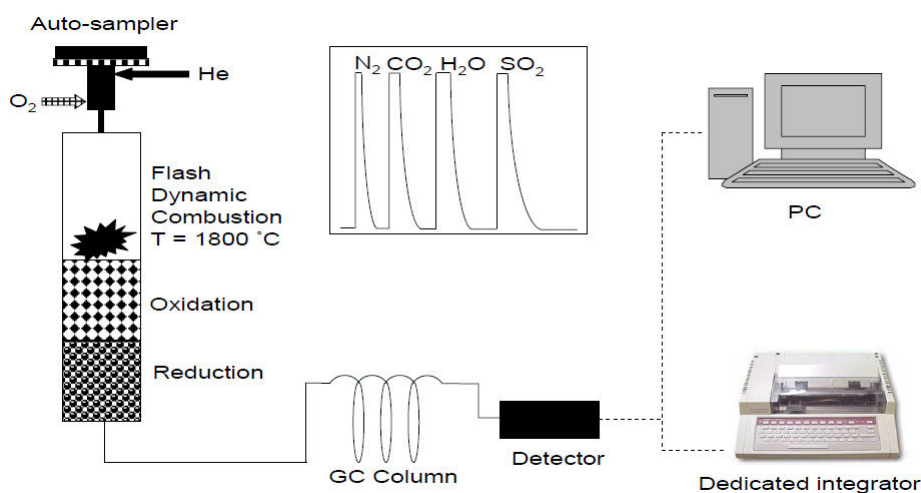


Figura 27: Modello di analisi CHN comprendente la colonna impaccata e i successivi analizzatori.

I gas ottenuti dalla combustione vengono quindi veicolati nelle parti sottostanti per mezzo di un flusso di Elio che funge da carrier. In queste parti si completa l'ossidazione, per prima cosa attraverso l'ossido di rame si termina l'ossidazione del carbonio a CO_2 , successivamente grazie al rame elettrolitico si riducono gli NO_x a N_2 . La miscela di gas viene a questo punto sospinta fino a una colonna cromatografica nella quale i singoli elementi vengono eluiti in modo individua-

le rispettivamente come N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 e successivamente a un detector elettrotermico (TCD) che permette, per mezzo di una retta di calibrazione, di determinare la concentrazione delle varie sostanze.

Prima di poter effettuare l'analisi CHN si sono dovuti pretrattare i campioni con HCl . L'aggiunta di HCl al campione di sedimento permette di eliminare il carbonio inorganico presente mediante la formazione di CO_2 volatile (Hedges et Stern, 1984). Vengono presi circa 10 mg di sedimento e posti all'interno di una capsula di argento 5*9 mm, vengono poi aggiunti 40 μ L di HCL concentrato in rapporto 1:1. Le capsule trattate vengono poi messe in stufa per un'ora ad una temperatura di 60°. Il trattamento con HCl viene ripetuto tante volte finchè una sua aggiunta al campione non provoca più fenomeni di friggitura. Sui campioni investigati il pretrattamento è stato ripetuto per circa 4-5 volte. Una volta pretrattate le capsule vengono chiuse e possono essere portate all'analizzatore CHN.

3.2.3 Spettrometria di fluorescenza ai raggi X (XRF)

Per la determinazione della concentrazione totale degli elementi maggiori e di altri in traccia è stata utilizzata la spettrometria di fluorescenza ai raggi X, che è stata eseguita presso la sezione di Geologia del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali di Bologna. Tale metodica permette di analizzare fino a 80 elementi. Per effettuare questo tipo di analisi si sono create delle cosiddette 'pasticche di polvere', circa 40 g di campione vengono posti in un polverizzatore meccanico in modo da ottenere una polvere e da questa si è proceduto alla formazione delle pasticche. Dal sottocampione polverizzato vengono presi 3 g di materiale il quale viene compattato attraverso una serie di pistoni, e al quale vengono aggiunti 10 g di acido borico che va a costituire il rivestimento esterno delle pastiglie e compattato a pressione elevata per mezzo di una pressa. Una volta preparate le pastiglie possono essere mandate in analisi XRF.



Figura 28: In alto si osserva la giara in agata dove viene inserito il campione da macinare, a destra il macinatore. Al centro si osservano la serie di pistoni che permettono di ottenere le pastiglie riportate a lato. Le ultime immagini rappresentano la macchina relativa alle analisi XRF.

L'XRF è una tecnica di spettrometria ad emissione di raggi X che permette di identificare gli elementi chimici che compongono il campione. Il meccanismo si basa sulla possibilità di creare una vacanza, attraverso l'impiego di una radiazione X su un guscio di un atomo. Tale radiazione colpendo l'atomo, provoca l'espulsione di un elettrone dal guscio più interno con la conseguente instabilità dell'atomo stesso. Il vuoto viene poi colmato con la caduta di un altro elettrone appartenente ad un guscio più esterno che provoca produzione di energia sotto forma di raggi X secondari. Questi raggi X secondari vengono denominati raggi X di fluorescenza. Essi possiedono una lunghezza d'onda inversamente proporzionale alla differenza tra gli stati energetici e ben specifica per ogni elemento in

esame. Lo spettrometro è formato da un collimatore primario, un cristallo, un collimatore secondario e un sistema di rilevazione. Un campione di sedimento è composto da moltissimi elementi, ognuno dei quali emette raggi X secondari con proprie lunghezze d'onda. Essendo tutti gli atomi colpiti in maniera simultanea, la radiazione secondaria di uscita risulta policromatica. Per poter determinare in modo corretto gli elementi presenti e le loro quantità, è necessario separare le varie radiazioni. Quando il raggio X colpisce una sostanza cristallina subisce fenomeni di diffrazione in base ai piani reticolari; per ogni piano reticolare ci sarà solamente un raggio riflesso visibile fuori dal reticolo solo nel caso che ci sia all'interno di un intervallo di lunghezze d'onda. Perciò, dentro lo strumento, il fascio di raggi X in uscita dal campione viene fatto incidere su un cristallo e, per ogni angolo di incidenza, verranno riflessi solo i raggi con lunghezza d'onda tale da soddisfare la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

tale legge stabilisce che, se un raggio è riflesso attraverso un reticolo ad una certa lunghezza d'onda (λ), l'angolo che si forma con il piano di riflessione sarà 2θ . Il cristallo può ruotare in modo che l'angolo tra il fascio e il cristallo vari e questo può essere poi misurato automaticamente da un goniometro. Solo i raggi con una certa lunghezza d'onda, prodotti da atomi di uno specifico elemento, sono indirizzati a un rilevatore che è in grado di misurare il numero di raggi X secondari specifici di quell'atomo e ricavarne così la quantità.

Il metodo XRF non è standardizzato come tecnica laboratoriale ma solamente come tecnica di acquisizione in campo (EPA 6200); è però riconosciuta a livello europeo (ISO/DIS 19258, 2005) come metodo per la determinazione di metalli pesanti (Amorosi et al., 2010).

3.2.4 Determinazione della Loss On Ignition (L.O.I.)

La Loss On Ignition rappresenta un'analisi termogravitativa in grado di valutare il contenuto di sostanze volatili presenti nel campione sottoforma di acqua di umidità, acqua reticolare, legata ai minerali argillosi, sostanza organica e carbonati. La LOI è un metodo comune e ampiamente usato per stimare la sostanza organica e i carbonati contenuti nei sedimenti (Dean, 1974). Durante l'analisi, un'aliquota nota di campione di circa 0.5 g, viene riscaldata in muffola a 950°C per circa 24 ore. Durante il riscaldamento avvengono due reazioni: la prima reazione a 500°C vede la sostanza organica ossidarsi con la formazione di CO_2 e ceneri; durante la seconda reazione, a una temperatura di circa 950°C, si ha la decomposizione dei carbonati con la successiva liberazione di CO_2 e la formazione di ossidi. La perdita in peso che avviene durante la reazione, misurata dalla perdita di campione prima e dopo il riscaldamento, è strettamente correlata al materiale organico e ai carbonati contenuti nel sedimento (Bengtsson e Enell, 1986). La LOI viene espressa come percentuale di perdita di peso attraverso la formula:

$$L.O.I.(wt\%) = (p_i - p_f)/(p_i - p_v) * 100$$

dove p_v è il peso del crogiuolo di platino, utilizzato per l'analisi, inizialmente vuoto; p_i è il peso del crogiuolo con il campione da analizzare all'interno e p_f è il peso del crogiuolo dopo il processo di riscaldamento.

3.2.5 Analisi con pretrattamento in Acqua regia e lettura con ICP-MS

Le analisi effettuate in Canada presso i laboratori dell'ACME analytical laboratories ltd. di Vancouver prevedono la determinazione di elementi attraverso una predigestione in acqua regia e una successiva analisi chimica con ICP-MS. L'attacco con acqua regia, miscela composta da un volume di acido nitrico (HNO_3) e tre parti di acido cloridrico (HCl), permette una dissoluzione di quasi tutti gli elementi che potrebbero essere resi disponibili. La lettura ICP-MS, ovvero con uno spettrometro di massa al plasma accoppiato induttivamente, prevede la lettura degli elementi chimici attraverso uno spettrometro di massa che utilizza il plasma come sorgente di atomizzazione e eccitazione. E' una tecnica che permette di analizzare sostanze inorganiche metalliche e non sfruttando una torcia al plasma come sorgente di ionizzazione e uno spettrometro di massa per separare e rilevare i vari ioni.

3.3 Trattamento e analisi dei dati

Una volta ottenuti i dati dalle varie analisi, si sono eseguite considerazioni statistiche che hanno portato alle conclusioni ultime sulla natura geochemica della zona. I dati ottenuti attraverso le analisi con l'XRF sono dati totali rappresentanti quindi le concentrazioni totali degli elementi analizzati all'interno del campione. Tramite le analisi di spettrofotometria a raggi X sono stati indagati un totale di 34 elementi, differenziati tra prioritari, valutati a livello di composto e espressi in percentuale; e in traccia riportati come mg/kg. Gli elementi analizzati sono: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr. Per quanto riguarda le analisi effettuate in Canada attraverso estrazione in acqua regia, i dati ottenuti risultano essere pseudototali ovvero non caratterizzanti dell'effettiva concentrazione totale del campione. In questo caso sono state analizzate le concentrazioni di 54 elementi Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Ti espressi in percentuale e rappresentati gli elementi prioritari; Mo, Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr espressi invece come PPM o PPB. Per una più completa analisi, ai campioni iniziali sono stati poi aggiunti altri campioni di sedimenti fluviali relativi al bacino del Bidente precedentemente analizzati, sempre attraverso il metodo XRF, da Valerio Lancianese nella sua tesi di dottorato. Si ha a questo punto un totale di 91 campioni in confronto ai 46 campioni iniziali: 20 relativi alla diga, 7 caratterizzanti gli immissari e suddivisi a loro volta in base alla granulometria, e 57 riguardanti i bacini imbriferi limitrofi.

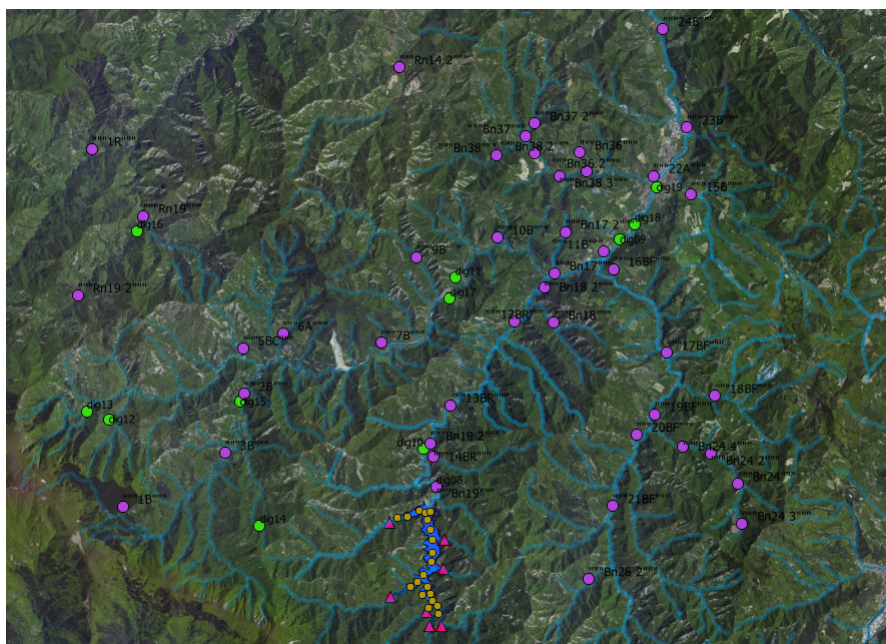


Figura 29: Campioni totali studiati a livello statistico comprendenti quelli direttamente campionati e quelli già analizzati da Valerio Lancianese (in viola).

Le analisi dei dati effettuate riguardano analisi statistiche sulla normalità e sulla distribuzione dei campioni, sono poi state effettuate analisi univariate, bivariate e multivariate (correlazione). Sui dati relativi all'analisi con acqua regia si è calcolato il valore di fondo attraverso differenti metodi: 2σ interactive, 4σ outlier, funzione di distribuzione calcolata e un metodo definito dal protocollo operativo APAT 2006; si sono poi confrontati tali risultati con le linee guida sui sedimenti presenti nelle varie normative internazionali. La serie dei dati è stata poi suddivisa in due gruppi in base all'appartenenza dei bacini e alla granulometria con la quale erano state effettuate le analisi. I gruppi evidenziati riguardano uno quello di campioni fluviali e di immissari della diga, ottenuti tramite setacciatura a $180\ \mu\text{m}$ e l'altro caratterizzante i sedimenti di lago della diga di Ridracoli e dei suoi immissari analizzati nella loro composizione totale. Attraverso la conoscenza della distribuzione dei campioni e dei range di concentrazione si sono poi create mappe tramite il software Qgis sulla distribuzione delle concentrazioni di ogni singolo elemento.

4 Risultati e discussione

4.1 Analisi statistiche

La prima parte di analisi dei dati riguarda i campioni prelevati direttamente e analizzati con XRF e acqua regia, nella tabella 7 sono riportati i valori di distribuzione degli elementi ottenuti tramite spettrometria a raggi X. I composti, espressi in percentuale, rappresentano i componenti maggiormente presenti all'interno dei sedimenti. Si osserva che gli elementi più abbondanti sono quelli riferibili a silicati e carbonati presenti nella successione sedimentaria della Formazione Marnoso Arenacea. I sedimenti derivando direttamente dalle matrici geologiche sono caratterizzati da tutte le informazioni contenute nella roccia madre.

	N	Media	Min	25° prcntil	Mediana	75° prcntil	Max	Dev St.
SiO2	46	44,98	26,48	41,77	46	49	53,61	6
TiO2	46	0,60	0,35	0,5375	0,61	0,66	0,7	0,074138
Al2O3	46	12,14	8,43	11	13	13,44	15,16	2
Fe2O3	46	5,52	3,85	5,15	5,58	6	6,53	0,659011
MnO	46	0,09	0,07	0,08	0,09	0,1	0,13	0,015229
MgO	46	4,18	2,88	4	4,2	5	5,65	0,618015
CaO	46	9,76	2,58	6	8,61	11	24,07	5
Na2O	46	0,84	0,48	0,58	0,795	1	1,59	0,276718
K2O	46	2,31	1,2	2	2	3	2,88	0,406151
P2O5	46	0,16	0,13	0,1475	0,155	0,17	0,19	0,016063
LOI	46	19,42	12,13	16	20	22	29,76	4
As	46	5,91	4	5	6	6	8	0,914721
Ba	46	335,74	245	305,75	327	361,5	440	44
Ce	46	53,33	30	48	54	60	70	10
Co	46	14,65	5	11,75	16	18	20	4
Cr	46	127,80	64	111,75	129,5	149,5	182	27
Cu	46	30,61	14	25,75	31,5	36	41	7
Ga	46	14,67	10	13	14,5	16,25	19	2
La	46	27,89	7	25	27,5	32	43	7
Nb	46	11,48	7	10	11	13	15	2
Nd	46	23,26	9	19,5	24	27	36	6
Ni	46	67,52	31	56	70,5	81	113	17
Pb	46	19,24	11	17	20	21	25	3
Rb	46	94,52	53	79	98	111,5	121	20
Sr	46	262,4739	119,6	176,15	226,8	302,825	644	116,5152
S	46	732,17	270	500	645	900	1670	321
U	46	2,96	2	2	3	4	4	0,758845
V	46	80,17	45	70,75	78,5	93,5	107	15
Y	46	22,61	13	20	23	25,25	28	3
Zn	46	82,96	46	69,5	82,5	97,25	122	17
Zr	46	126,54	99	117	127	137,25	155	14

Tabella 7: Tabella relativa alle distribuzioni statistiche dei campioni analizzati tramite XRF.

Per quanto riguarda la tabella 8 , in essa sono riportate le distribuzioni statistiche riguardanti gli elementi analizzati tramite estrazione in acqua regia.

	N	Mean	Min	25 prcntil	Median	75 prcntil	Max	Stand. dev
Mo	42	0,49	0,32	0,43	0,50	0,54	0,68	0,08
Cu	42	22,07	9,39	19,13	22,66	25,90	28,05	4,49
Pb	42	15,38	6,71	13,385	16,15	17,72	21,27	3,20
Zn	42	68,60	31,7	59,475	71,90	79,10	118,8	17,47
Ag	42	106,90	54	87,75	103,00	118,25	240	33,64
Ni	42	57,10	29,3	50,1	57,30	64,73	108,8	13,02
Co	42	11,14	5,4	10	11,65	12,50	13,8	1,86
Mn	42	588,50	307	488,5	585,00	681,25	840	119,34
Fe	42	2,53	1,43	2,2475	2,55	2,93	3,15	0,44
As	42	4,08	2,2	3,575	4,10	4,60	5,7	0,71
U	42	0,78	0,6	0,7	0,80	0,80	0,9	0,08
Au	42	2,45	1,2	1,875	2,15	2,73	7,1	1,07
Th	42	4,51	2,9	4	4,40	5,25	5,8	0,82
Sr	42	195,57	63,2	138,15	179,05	230,73	452,4	92,79
Cd	42	0,22	0,1	0,1875	0,23	0,26	0,34	0,05
Sb	42	0,19	0,11	0,16	0,19	0,22	0,28	0,04
Bi	42	0,30	0,12	0,25	0,31	0,36	0,4	0,07
V	42	35,50	19	30,75	36,50	41,00	44	6,48
Ca	42	5,99	1,61	4,005	5,65	7,22	13,82	2,92
P	42	0,06	0,04	0,053	0,06	0,06	0,07	0,01
La	42	11,72	7,7	10,7	11,85	13,03	14,6	1,60
Cr	42	48,50	22,4	41,45	48,65	55,58	93,8	11,81
Mg	42	1,22	0,75	1,0975	1,24	1,35	1,63	0,18
Ba	42	107,97	63,8	90,575	109,95	124,45	139,2	19,13
Ti	42	0,01	0,006	0,01075	0,01	0,02	0,022	0,00
B	42	9,57	4	8	9,00	10,00	28	3,42
Al	42	1,73	0,81	1,4175	1,70	2,06	2,41	0,41
Na	42	0,01	0,007	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00
K	42	0,27	0,13	0,22	0,28	0,32	0,38	0,06
Sc	42	5,25	2,9	4,675	5,15	6,23	6,8	1,01
Tl	42	0,19	0,08	0,15	0,20	0,22	0,25	0,04
S	42	0,07	0,03	0,0575	0,07	0,09	0,13	0,02
Hg	42	47,81	15	36,75	52,00	59,25	77	14,48
Se	42	0,63	0,3	0,5	0,65	0,70	0,9	0,13
Ga	42	5,33	2,3	4,575	5,40	6,33	7,2	1,18
Cs	42	1,26	0,77	1,065	1,23	1,38	1,79	0,27
Nb	42	0,55	0,18	0,4275	0,52	0,69	1,06	0,19
Rb	42	22,70	11,3	20,25	22,95	26,13	29,6	4,54
Sn	42	0,88	0,5	0,7	0,90	1,00	1,2	0,19
Be	42	0,77	0,4	0,6	0,80	0,90	1,2	0,20
Li	42	27,25	13,6	23,9	27,35	32,13	35,7	5,58

Tabella 8: Tabella relativa alle distribuzioni statistiche dei campione analizzati tramite estrazione in acqua regia

Essendo questi dati pseudototali tali concentrazioni risultano minori di quelle ottenute con il metodo XRF che identifica dati totali; ma si mantengono comunque rispondenti alle prime. Da tali distribuzioni si osserva che alcuni elementi, come ad esempio Cr, Ni, V, Sr e S; hanno variazioni in un intervallo di distribuzione piuttosto elevato, caratteristica di una diversa distribuzione geografica o comportamento chimico.

La distribuzione dei dati può essere meglio osservata per ogni elemento dallo studio dei box-plot (Figura 30-33). I box-plot rappresentano graficamente la distribuzione statistica di una popolazione attraverso l'utilizzo di semplici indici quali minimo, 25° percentile, mediana, 75° percentile e massimo. La scatola rappresentata dal box-plot ha come base inferiore e superiore i percentili mentre la linea interna identifica la mediana. I segmenti uscenti dal box vanno a identificare valori anomali determinati come 1,5 volte la differenza fra il valore corrispondente al 75° percentile e quello al 25° percentile. Vi possono essere poi valori esterni al limite che sono invece definiti outliers. I box-plot rappresentano un ottimo metodo per visualizzare la distribuzione di un campione e a sua simmetria.

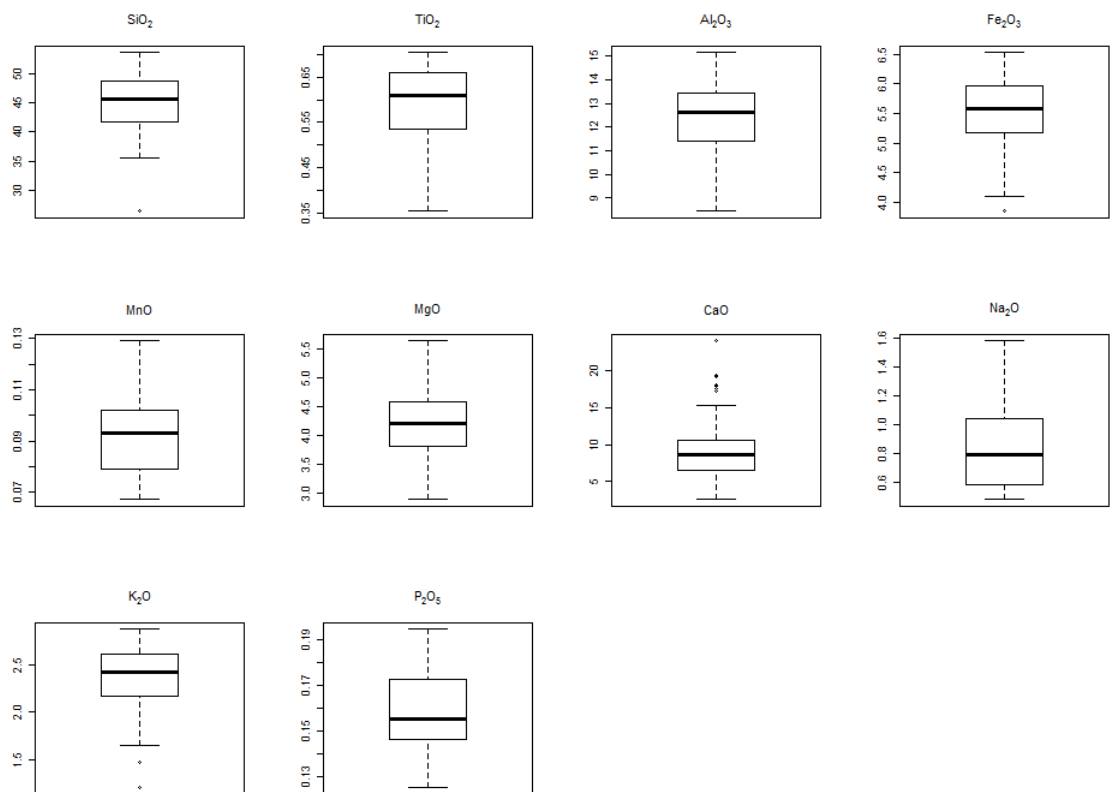


Figura 30: La figura mostra i box-plot relativi agli elementi prioritari ottenuti tramite l'analisi all'XRF

Dalla figura 30 si nota come elementi come SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO e K_2O presentano alcuni outliers. Tali valori possono essere dovuti a errori nella misurazione o nel campionamento o a effettivi punti a concentrazione insolita dati da interazioni o inquinamenti con attività antropiche. Si osserva che quasi tutti gli elementi mostrano una distribuzione relativamente simmetrica, TiO_2 è caratterizzato invece da una netta asimmetria in quanto il valore mediano risulta spostato verso concentrazioni elevate. Per quanto riguarda gli elementi in traccia analizzati tramite XRF (Figura 31), i box-plot mostrano l'esistenza di outliers per alcuni elementi (As, Ce, Hf, La, Pb, S, Sn e Sr).

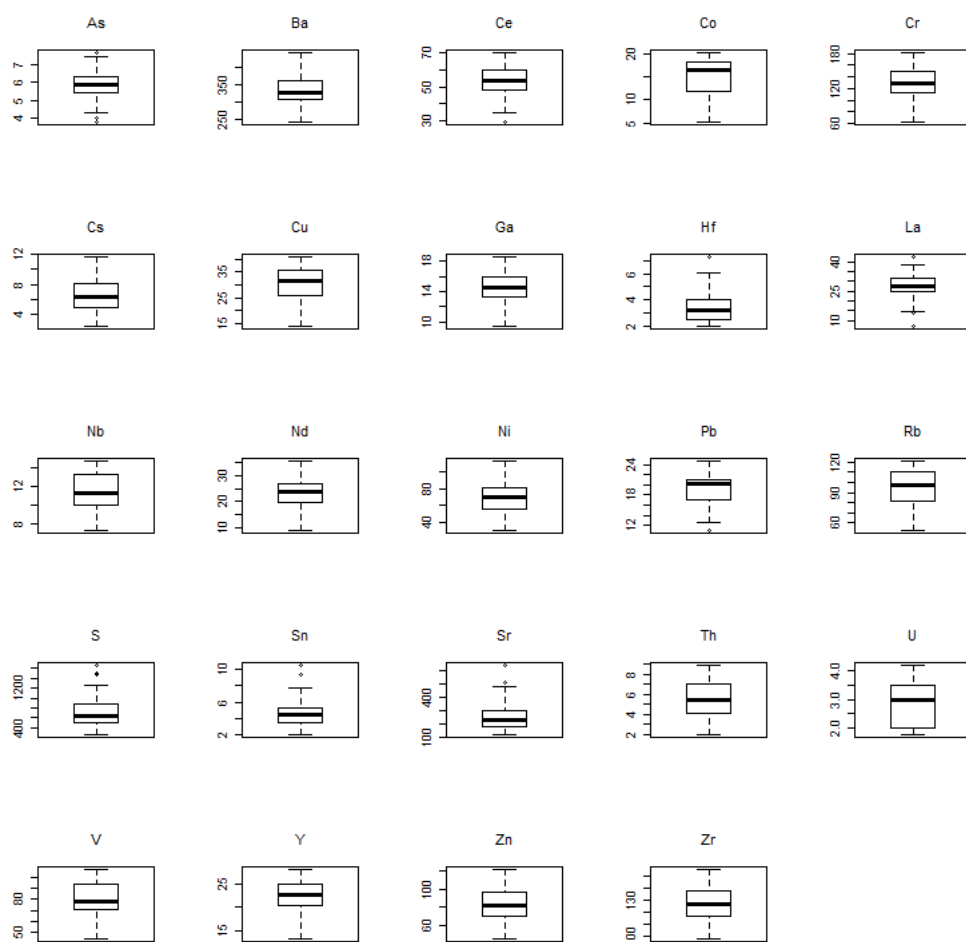


Figura 31: Box-plot relativi agli elementi in traccia analizzati con metodo di spettrofotometria a raggiX

In generale questi elementi sono caratterizzati da una distribuzione simmetrica.

La stessa elaborazione è stata effettuata per i dati ottenuti tramite estrazione in acqua regia.

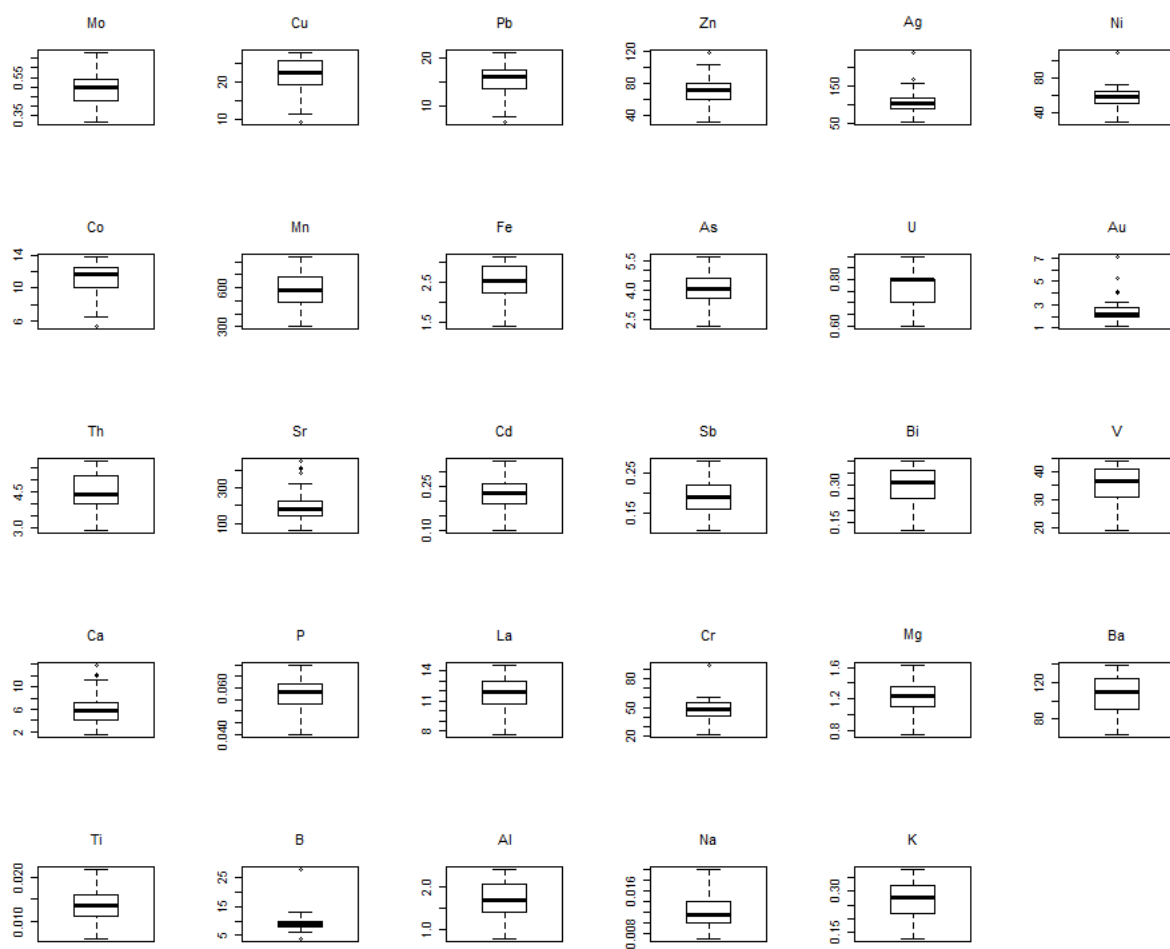
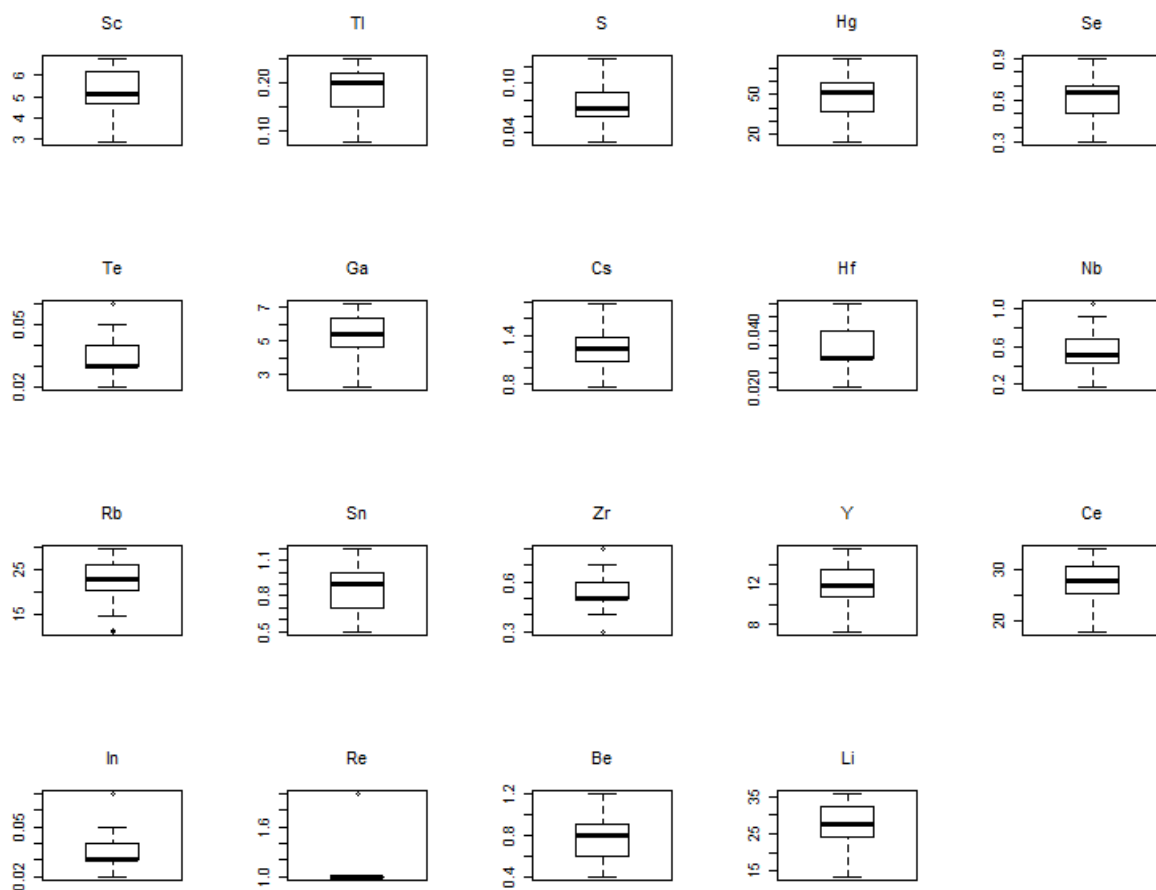


Figura 32: Box-plot relativi agli elementi ottenuti da analisi con estrazione in acqua regia.



La presenza di outliers è riscontrabile in elementi quali: Ag, Au, B, Ca, Co, Cr, Cu, In, Nb, Ni, Pb, Rb, Re, Sr, Te, Zn e Zr.

Aggiungendo ai campioni direttamente prelevati anche altri campioni di sedimento fluviale dello stesso bacino del Bidente analizzati sempre attraverso analisi XRF si possono effettuare considerazioni più concrete riguardo i sedimenti fluviali ed evidenziare eventuali differenze con quelli di diga. Il totale dei campioni diventa 91 ed i parametri statistici sono riportati in tabella 9.

	N	Media	Min	25° prcnil	Mediana	75° prcnil	Max	Dev. St.
SiO2	91	39,63	19,42	34,2	40,3	46,56	58,12	8,61
TiO2	91	0,52	0,32	0,43	0,52	0,61	0,7	0,10
Al2O3	91	10,88	7,21	9,11	10,62	12,83	15,16	2,11
Fe2O3	91	4,68	2,89	3,85	4,55	5,58	6,53	1,04
MnO	91	0,10	0,07	0,09	0,1	0,11	0,16	0,02
MgO	91	3,75	2,65	3,19	3,7	4,21	5,65	0,67
CaO	91	16,19	2,58	8,56	17,28	23,63	30,52	8,48
Na2O	91	0,84	0,48	0,62	0,79	1,03	1,59	0,26
K2O	91	1,99	0,92	1,63	1,85	2,45	2,88	0,47
P2O5	91	0,13	0,02	0,1	0,14	0,16	0,26	0,05
As	91	5,31	1	3	6	7	15	2,59
Ba	91	320,20	231	283	313	356	449	47,67
Ce	91	48,04	21	40	50	56	70	11,32
Co	91	11,36	2	8	10	16	20	4,81
Cr	91	109,77	63	90	99	131	182	28,31
Cu	91	29,46	14	25	30	35	44	6,80
Ga	91	7,44	0	0	10	15	19	7,55
La	91	24,25	2	19	25	29	43	7,75
Nb	91	9,14	4	7	9	11	15	2,94
Ni	91	65,47	31	59	65	74	113	13,04
Pb	91	15,24	2	10	16	20	26	6,26
Rb	91	87,26	48	73	84	103	121	18,28
S	91	797,38	270	550	710	980	1962	337,82
Sr	91	373,32	120	218	397	500	690	162,06
V	91	73,84	45	67	71	83	107	13,93
Y	91	19,13	8	15	19	23	28	5,08
Zn	91	80,91	46	68	82	94	122	16,34
Zr	91	102,75	2	78	113	130	222	42,07

Tabella 9: Tabella relativa alle distribuzioni stitistiche dei campioni considerando anche i campioni di Lancianese e analizzati mediante spettrofotometria a raggi X

Si osserva sempre che i sedimenti sono caratterizzati da matrici prevalentemente silicoclastiche e carbonatiche, è individuabile anche un' alta percentuale di ossidi di Ferro e di Magnesio i quali possono incorporare al loro interno metalli pesanti e rilasciarli successivamente. Le concentrazioni degli altri elementi in tracce è confrontabile con quelle precedenti.

Mediante software ProUCL è stata esplorata la tipologia di distribuzione, valutandone la normalità e valutando l'effetto degli outlier sulla distribuzione. At-

traverso grafici Q-Q plot si può investigare la distribuzione dei dati e valutare il tipo di distribuzione. In figura 33 è mostrato un esempio di grafico di distribuzione normale in un Q-Q plot, relativo al CaO , inizialmente non normale, ma caratterizzato da una distribuzione normale dopo la rimozione dei valori limite.

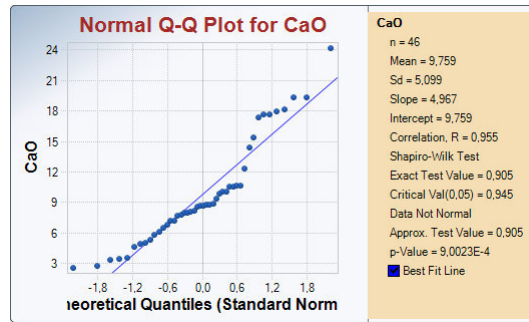
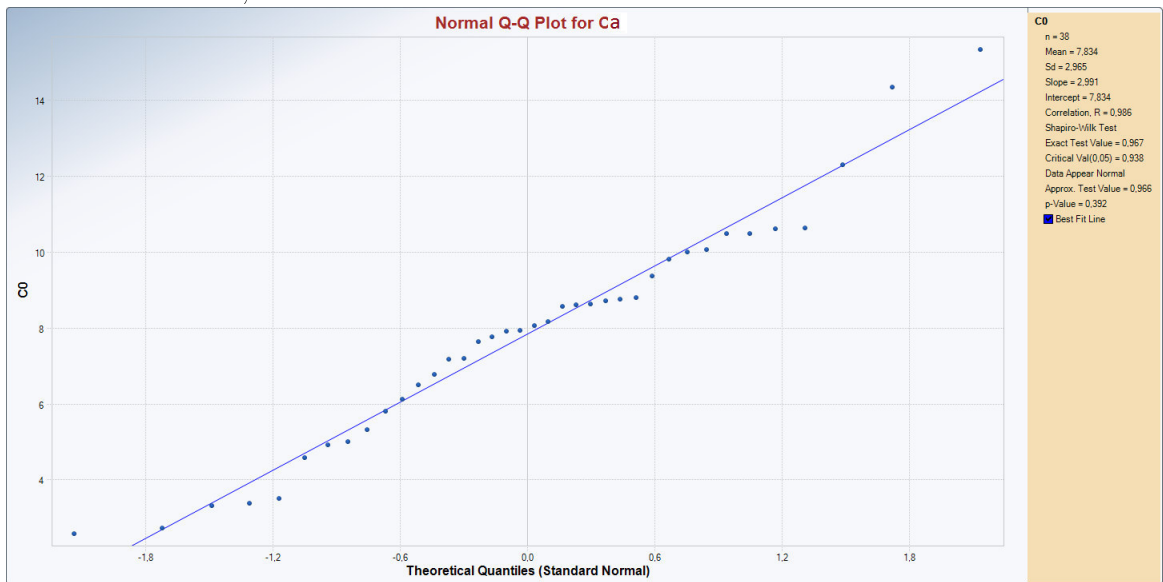


Figura 33: Q-Qplot ottenuti con il programma ProUCL relativi al composto CaO . Il primo grafico mostra la curva di densità di probabilità e la relativa retta di correlazione in una situazione di non normalità. Nel secondo grafico la distribuzione appare normale, dopo rimozione di 8 valori limite, con un coefficiente di correlazione $R=0,986$.



La tabella 10 mostra un riassunto riguardante la distribuzione di normalità statistica della totalità di campioni analizzati con XRF.

	N	Distribuzione Normale	Coeff Correl	Distribuzione LogNormale	Coeff Correl
SiO2	91	normale	0,991	non lognormale	0,976
TiO2	91	non normale	0,982	lognormale	0,983
Al2O3	91	non normale	0,983	non lognormale	0,984
Fe2O3	91	non normale	0,977	non lognormale	0,978
MnO	91	normale	0,985	lognormale	0,993
MgO	91	normale	0,984	lognormale	0,993
CaO	91	non normale	0,968	non lognormale	0,955
Na2O	91	non normale	0,973	lognormale	0,99
K2O	91	non normale	0,978	lognormale	0,98
P2O5	91	non normale	0,966	non lognormale	0,881
As	91	non normale	0,966	non lognormale	0,938
Ba	91	normale	0,983	lognormale	0,993
Ce	91	normale	0,994	non lognormale	0,98
Co	91	non normale	0,975	non lognormale	0,966
Cr	91	non normale	0,976	non lognormale	0,987
Cu	91	normale	0,993	lognormale	0,985
Ga	91	non normale	0,875		
La	91	normale	0,993	non lognormale	0,887
Nb	91	non normale	0,969	non lognormale	0,975
Ni	91	normale	0,982	non lognormale	0,966
Pb	91	non normale	0,969	non lognormale	0,899
Rb	91	non normale	0,987	lognormale	0,988
S	91	non normale	0,957	lognormale	0,996
Sr	91	non normale	0,972	non lognormale	0,969
V	91	non normale	0,982	non lognormale	0,986
Y	91	normale	0,991	lognormale	0,974
Zn	91	normale	0,991	non lognormale	0,984
Zr	91	non normale	0,967	non lognormale	0,846

Tabella 10: Distribuzione di normalità relativo ai campioni analizzati con XRF. Sono riportati le analisi di distribuzione normale e lognormale e anche i rispettivi valori dei coefficienti di correlazione. Per i campioni non avente distribuzione normale sono poi stati rimossi valori limite in modo da ottenere una distribuzione normale.

Dopo aver effettuato le analisi statistiche sulla totalità dei campioni si divide l'insieme dei dati in due gruppi distinti per poter visualizzare possibili relazioni tra sedimenti fluviali e sedimenti del lago. Il gruppo dei sedimenti fluviali include campioni rappresentativi anche di aree esterne alla diga, mentre l'altro gruppo include i sedimenti a monte della diga. Il gruppo dei sedimenti fluviali include anche i campioni degli affluenti della diga, di cui è stata analizzata una frazione inferiore ai 180 micrometri. Tutti i campioni del primo gruppo infatti sono stati setacciati a 180 μ m, cosa che potrebbe introdurre differenze nella distribuzione di alcuni elementi, soprattutto quelli che possono risentire di reazioni di assorbimen-

to. Nel secondo gruppo i campioni raccolti in prossimità della immissione in lago sono considerati complessivamente, senza selezioni, quindi includendo sia componenti fini che grossolane. Si è effettuata una divisione sia in base al differente ambito geografico, sia al metodo di campionamento e di analisi. Le stesse analisi di normalità vengono effettuate anche sui due gruppi di dati (Tabella 11).

	Diga			Fiumi		
	N	Distribuzione	Coeff Corr	N	Distribuzione	Coeff corr
SiO ₂	27	normale	0,99	64	normale	0,99
TiO ₂	27	non normale	0,989	64	normale	0,984
Al ₂ O ₃	27	normale	0,934	64	normale	0,978
Fe ₂ O ₃	27	normale	0,943	64	non normale	0,975
MnO	27	non normale	0,956	64	non normale	0,98
MgO	27	normale	0,985	64	normale	0,983
CaO	27	normale	0,942	64	non normale	0,968
Na ₂ O	27	normale	0,929	64	normale	0,984
K ₂ O	27	non normale	0,943	64	normale	0,981
P ₂ O ₅	27	normale	0,965	64	normale	0,985
As	27	non normale	0,905	64	non normale	0,961
Ba	27	normale	0,992	64	non normale	0,965
Ce	27	normale	0,98	64	normale	0,993
Co	27	non normale	0,925	64	non normale	0,976
Cr	27	normale	0,931	64	non normale	0,948
Cu	27	non normale	0,935	64	normale	0,985
Ga	27	normale	0,967	64	non normale	0,798
La	27	normale	0,992	64	non normale	0,978
Nb	27	normale	0,966	64	non normale	0,951
Ni	27	non normale	0,931	64	normale	0,949
Pb	27	normale	0,967	64	normale	0,989
Rb	27	normale	0,933	64	normale	0,993
S	27	normale	0,969	64	non normale	0,954
Sr	27	normale	0,943	64	non normale	0,98
V	27	normale	0,971	64	normale	0,986
Y	27	normale	0,971	64	normale	0,994
Zn	27	normale	0,968	64	normale	0,99
Zr	27	normale	0,988	64	normale	0,985

Tabella 11: Riassunto dei risultati sullo studio di normalità per i due gruppi di campioni con relativa distribuzione e coefficiente di correlazione. Si osserva che i campioni fluviali mostrano molti più elementi caratterizzati da una distribuzione non normale.

Le concentrazioni di vari elementi sono distribuite in modo differente tra fiume e lago (Figura 34). I sedimenti fluviali sono caratterizzati da un ampio intervallo di variazione rispetto ai sedimenti di lago, il tutto marcato anche da differenze significative nella mediana.

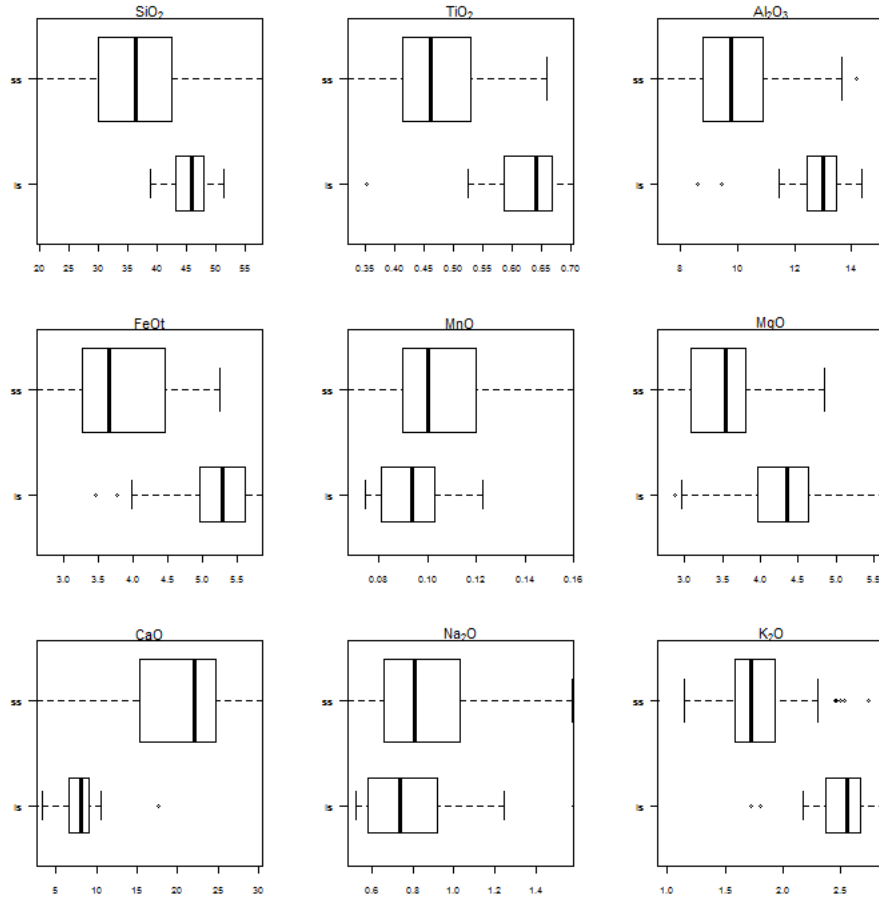


Figura 34: Box-plot degli elementi prioritari successivamente alla divisione in gruppi. La sigla *ss* corrisponde al gruppo dei sedimenti fluviali (stream sediment) mentre *ls* corrisponde al gruppo di sedimenti di lago.

Ad esempio di questo si osservino i dati di CaO che nei sedimenti fluviali hanno un'elevata concentrazione mentre è meno abbondante nei sedimenti di lago. Discorso inverso per Fe_2O_3 , MgO e Al_2O_3 che hanno concentrazioni molto più elevate all'interno del lago.

4.1.1 Differenze analisi in acqua regia e XRF

Volendo effettuare un confronto tra i valori di concentrazione degli elementi nei sedimenti effettuata con spettrometria di fluorescenza a raggi X e estrazione in acqua regia si osserva come le abbondanze siano differenti tra le due analisi. L'analisi XRF valuta il contenuto totale di un determinato elemento o composto mentre

l'estrazione in acqua regia fornisce una indicazione sulla concentrazione pseudo-totale degli elementi. Ci si è focalizzati maggiormente sui dati in acqua regia per quanto riguarda le analisi di correlazione e il calcolo dei valori di fondo mentre si sono utilizzate le analisi all'XRF per quanto riguarda le mappe di concentrazioni e la distribuzione degli elementi. I grafici seguenti (Figura 35) mostrano come esempio alcune situazioni rilevabili dal confronto dei due approcci che evidenziano differenze significative per Fe_2O_3 e differenze meno pronunciate per Ni.

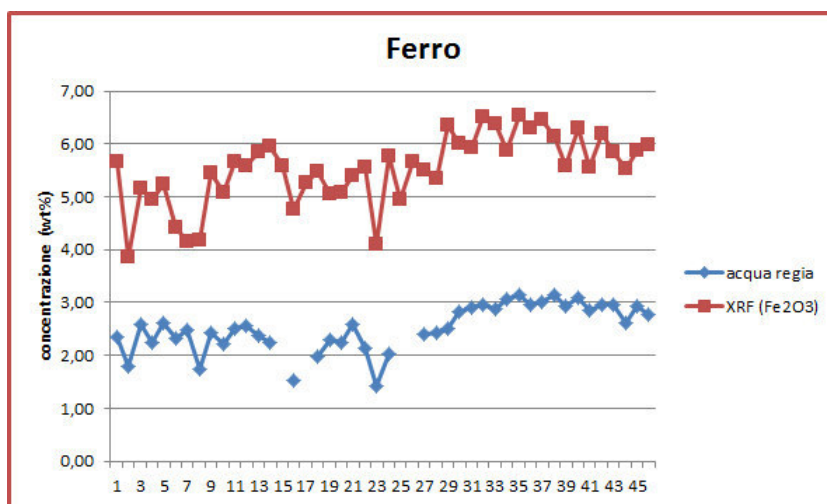
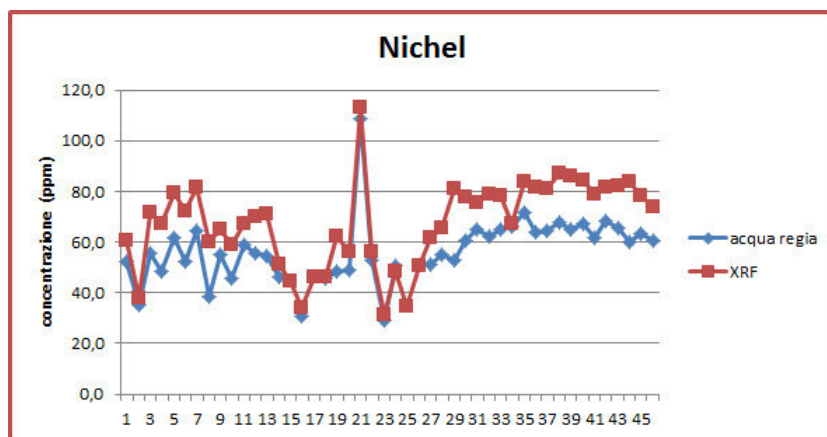


Figura 35: Esempi dell'andamento della concentrazione di alcuni elementi in base alle differenti analisi. In ascissa sono riportati i differenti campioni mentre in ordinata la concentrazione dell'elemento. Si vede che l'andamento dei composti e degli elementi risultano essere molto simili anche se con concentrazioni differenti. Non sono quindi presenti differenze qualitative importanti tra un tipo di analisi e l'altro.



4.2 Fattori di controllo dei metalli nei sedimenti

Studiando le relazioni tra gli elementi è possibile ricavare informazioni importanti sui fattori di controllo della distribuzione. La composizione tessiturale del sedimento e quella chimica costituiscono infatti i maggiori fattori di controllo (Amorosi et al., 2010). Osservando le matrici di correlazione si possono ricavare utili informazioni sui componenti che regolano la presenza di elementi in traccia e metalli pesanti nel sedimento. Le particelle fini di sedimento, tramite processi di assorbimento e adsorbimento, possono essere in grado di condizionare il destino di metalli potenzialmente tossici e rilasciarli successivamente per variazioni ambientali quali pH e stato redox.

4.2.1 Granulometria

La granulometria è una proprietà che identifica le particelle che compongono una roccia sedimentaria, un suolo o un sedimento. La classificazione granulometrica prende in considerazione solamente il diametro dei granuli e li distingue in classi granulometriche. La scala più comunemente utilizzata è quella proposta da Udden-Wentworth (1922) dove vengono distinte quattro differenti classi: ghiaia, sabbia, silt e argilla. La ghiaia è rappresentata dalle particelle aventi diametro maggiore di 2 mm, le sabbie coprono l'intervallo tra 2 mm e 1/16 di mm, il silt da 1/16 e 1/256 di mm mentre si definiscono argille le particelle con diametro inferiore a 1/256 di mm. All'interno delle varie classi sono poi presenti anche delle sottoclassi; ad esempio il silt viene suddiviso ulteriormente in silt grosso, silt medio, silt fine e silt molto fine. Le analisi effettuate al sedigrafo hanno permesso di effettuare una classificazione dei campioni con granulometria inferiore ai 63 micrometri espressa in percentuale e suddivisa nelle varie classi. L'analisi al sedigrafo è stata applicata solamente ai campioni di diga e ai suoi affluenti; la tabella sottostante (tabella 12) mostra che per quanto riguarda i campioni relativi agli affluenti, la composizione maggiore a livello granulometrico è caratterizzata da sabbia, mentre per i campioni di diga è composta prevalentemente da silt.

	sabbia	silt	argilla
dig01	90,66	8,25	1,09
dig02	74,15	23,52	2,34
dig03	71,14	27,71	1,15
dig04	91,19	7,78	1,03
dig05	70,00	25,45	4,55
dig06	87,36	10,25	2,39
dig07	75,81	19,78	4,41
dig30	35,67	51,86	12,48
dig31	51,47	41,11	7,42
dig32	56,44	37,05	6,51
dig33	69,03	19,96	11,02
dig34	6,90	69,88	23,22
dig35	3,35	67,49	29,16
dig36	23,70	44,65	31,65
dig37	3,34	63,87	32,79
dig38	13,87	51,16	34,97
dig39	9,52	64,42	26,06
dig40	5,71	63,22	31,06
dig41	16,97	56,60	26,43
dig42	15,34	68,54	16,12
dig43	7,78	72,95	19,27
dig44	15,76	58,54	25,70
dig45	8,34	64,55	27,11
dig46	11,43	70,52	18,05
dig47	43,77	45,30	10,93
dig48	8,98	82,71	8,31
dig49	11,05	71,12	17,83

Tabella 12: Tabella sulle percentuali granulometriche contenute nei vari campioni analizzati attraverso l'uso del sedigrafo.

Il grafico classificativo a 3 variabili (Figura 36) evidenzia la ripartizione netta. Attraverso un grafico a tre variabili si può osservare ulteriormente come si distribuiscono i campioni nelle varie classi granulometriche.

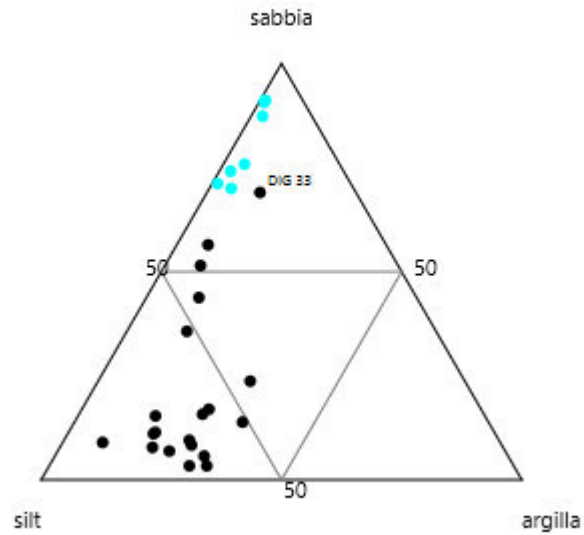


Figura 36: Grafico a tre variabili rappresentante la distribuzione di granulometria tra silt, sabbia e argilla. I campioni raffigurati attraverso cerchi neri in figura 44, mostrano i campioni di diga mentre quelli in azzurro quelli degli affluenti.

L'unico campione di diga avente un comportamento simile a quelli dei campioni di riva risulta essere il DIG 33 localizzato all'incrocio tra i due bracci di diga quindi caratterizzato da un più elevato contenuto di materiale sabbioso dato l'apporto e la deposizione maggiore in quel punto, come evidente dalla Figura 37.

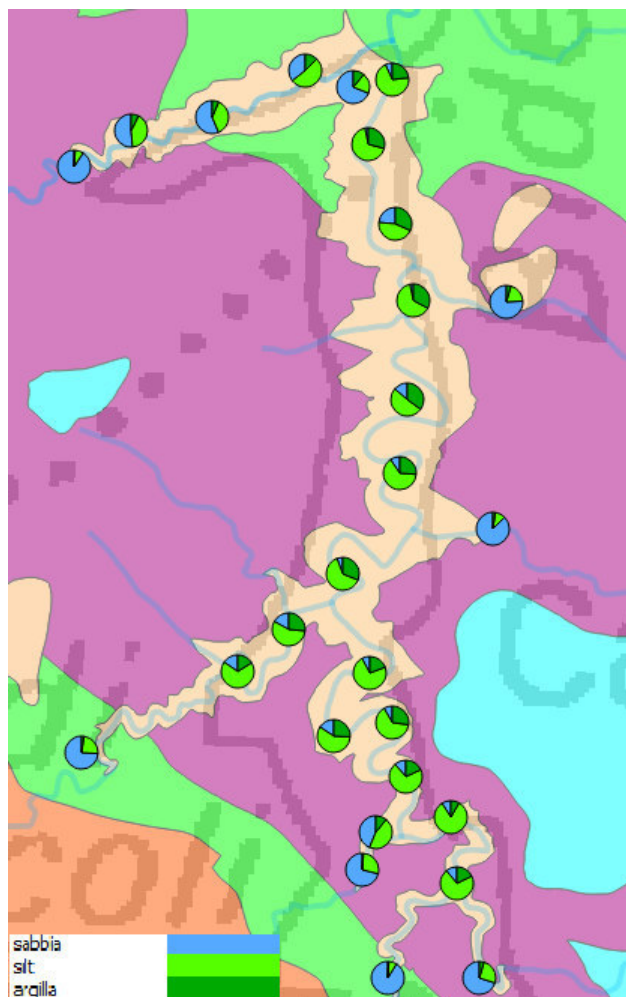


Figura 37: Mappa relativa alla distribuzione granulometrica nei punti di campionamento analizzati. I punti vengono suddivisi nelle loro componenti granulometriche per mezzo di un grafico a torta che mostra appunto la composizione percentuale.

La granulometria dei sedimenti di lago è variabile anche in corrispondenza dei due rami che la compongono e della profondità alla quale vengono raccolti i campioni. I sedimenti raccolti per i campioni degli affluenti mostrano una più alta concentrazione di sabbia dovuta al fatto che sono sedimenti più superficiali e più grossolani; risultano essere i sedimenti che per primi vengono abbandonati e depositati dal deflusso fluviale e perciò meno selezionati rispetto a quelli poi sedimentati nel corpo di diga. Nei campioni degli immissari sono poi presenti piccole percentuali di silt e pochissima argilla. I campioni più profondi mostrano qualche differenza tra i due rami. In entrambi si nota un aumento della percentuale di silt

e argilla a discapito della classe granulometrica superiore ma con caratteristiche diverse. Nel braccio sinistro di diga relativo alla confluenza con il rio Celluzze si osserva un alto quantitativo di sabbia probabilmente legata alla poca distanza che il sedimento può percorrere prima di incontrare la barriera di calcestruzzo. Si nota un'alta percentuale di sedimento sabbioso anche in corrispondenza del punto di confluenza della galleria di gronda che porta le acque provenienti dai bacini collettori e che con la propria energia potrebbe allontanare la frazione fine di sedimento presente. Il punto campionato quasi al centro dell'intersezione tra i due bracci che compongono la diga, risulta essere composto da un'alta percentuale di sabbia in quanto punto di cuspide tra i due rami e caratterizzato da una bassa quantità di sedimento e dal limitato spessore di sedimento depositato sul substrato. Il braccio orientale del lago, corrispondente al fiume Bidente di Ridracoli, è caratterizzata da una percentuale più alta di silt e argilla. Nello specifico le particelle che maggiormente compongono questi sedimenti sono siltosi ed in maggior dettaglio costituiti da silt fine.

Le analisi di correlazione vengono effettuate tra elementi analizzati in acqua regia e i composti maggiormente presenti come Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , LOI e la composizione granulometrica dei campioni.

	sabbia	silt	argilla
TiO ₂	-0,733	0,681	0,676
Al ₂ O ₃	-0,477	0,436	0,455
Fe ₂ O ₃	-0,715	0,630	0,728
MnO	-0,207	0,134	0,306
MgO	-0,503	0,527	0,347
CaO	-0,001	-0,057	0,118
LOI	0,302	-0,211	-0,417
Mo	0,025	0,115	-0,297
Cu	-0,805	0,751	0,738
Pb	-0,672	0,656	0,558
Zn	-0,814	0,778	0,710
Ag	-0,464	0,416	0,459
Ni	-0,863	0,793	0,815
Co	-0,737	0,681	0,688
Mn	-0,651	0,566	0,680
Fe	-0,875	0,804	0,825
As	-0,686	0,590	0,727
U	-0,037	0,133	-0,162
Cd	-0,658	0,623	0,586
Sb	0,319	-0,168	-0,550
V	-0,868	0,800	0,814
Cr	-0,877	0,811	0,818
S	0,423	-0,330	-0,516
Hg	-0,546	0,570	0,380
Nb	0,185	-0,047	-0,420
Zr	-0,666	0,559	0,734
Y	-0,728	0,627	0,771
Rb	-0,814	0,793	0,679

Tabella 13: Coefficienti di correlazione tra elementi selezionati e gli indicatori granulometrici

Tutti gli elementi mostrano alta correlazione per le matrici granulometriche a grana più fine (Tabella 13), solamente la LOI è correlata positivamente con la tessitura sabbiosa, anche se ad un basso livello (0,30). Gli elementi maggiormente correlati alla matrice argillosa sono Ni, V, Cr, Y, Zr e As rispettivamente 0.815, 0.814, 0.818, 0.771, 0.734, 0.727. Zn, Cd, Cu, Pb e Hg mostrano invece correlazioni maggiori per la componente siltosa. La granulometria dei sedimenti incide quindi in maniera molto forte sulla presenza di metalli; sedimenti a grana fine sono infatti in grado di adsorbire sulla loro superficie una più elevata quantità di metalli potenzialmente tossici data l'elevata superficie specifica.

La granulometria dei sedimenti aiuta a capire la differente distribuzione di metalli al suo interno in quanto particelle più fini riescono ad adsorbire una più elevata quantità di inquinanti; tali campioni dominati quindi da una granulometria fine

possono contenere al loro interno una grande quantità di metalli. Considerazione dello stesso tipo possono essere utilizzate per indagare i minerali principali che lo compongono e la roccia madre dal quale derivano.

4.2.2 Elementi principali

Per quanto riguarda i componenti principali dei sedimenti in esame si sono create matrici di correlazione confrontandoli con i risultati ottenuti con analisi in acqua regia per gli elementi in traccia. Si nota, dalla tabella in allegato (Allegato1), un'alta correlazione dell' Al_2O_3 per gli elementi quali V, Pb, Co, Cr, Hg, Rb, Cu, Ni e Zn rispettivamente 0.78, 0.69, 0.68, 0.67, 0.67, 0.67, 0.64, 0.59 e 0.57. Elementi quali Cu, V, As, Zr, Y e Rb presentano invece un'elevata correlazione con Fe_2O_3 (0.65, 0.65, 0.69, 0.64, 0.79 e 0.66). L'ossido di manganese possiede anch'esso correlazioni positive con arsenico, vanadio, cobalto e ittrio.

E' importante considerare tali correlazioni in quanto, sia i minerali argillosi ricchi di Al e gli ossidi di ferro e manganese sono in grado di adsorbire una grande quantità di elementi e rilasciarli successivamente in soluzione (De Vivo et al., 2004). Fe e Mn presenti all'interno dei sedimenti, anche se in percentuali minori rispetto alle altre frazioni silicoclastiche e carbonatiche, come ossidi e idrossidi possono al variare del pH solubilizzarsi e passare in soluzione come ioni Fe^{2+} e Mn^{2+} e liberare i metalli (De Vivo et al., 2004). Lo ione As^{3+} , avente una correlazione positiva per il ferro, in condizioni ossidanti si trasforma in As^{5+} e può essere assorbito dagli idrossidi di ferro. Zn, Cu e Hg possono precipitare invece come minerali solfurei (De Vivo et al., 2004). Osservando il comportamento degli elementi e il loro potenziale ionico si può meglio determinare la mobilità di alcuni metalli pesanti (Figura 38).

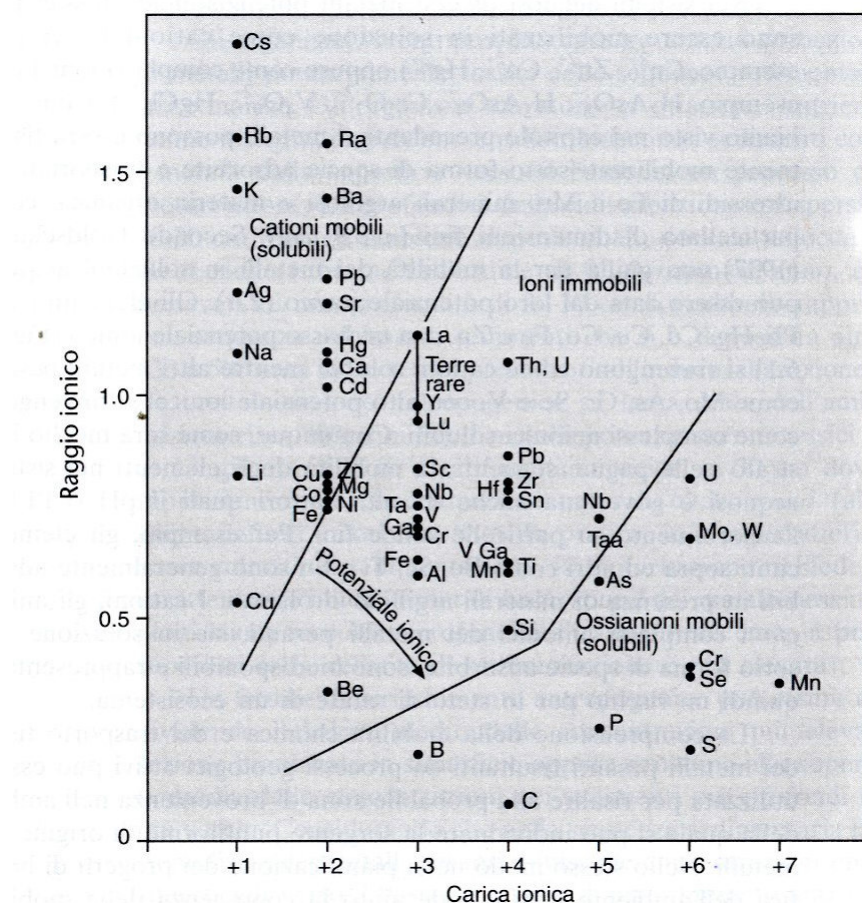


Figura 38: Mobilità degli elementi in traccia in funzione della carica ionica e del raggio ionico e loro reazione negli ambienti sedimentari (De Vivo, 2004)

Pb, Hg, Cd, Cu e Zn hanno basso potenziale ionico e si possono ritrovare in soluzione come cationi solubili mentre elementi come Mo, As, Cr e V hanno alto potenziale ionico e si ritrovano come complessi anionici solubili. Tutti questi elementi una volta biodisponibili in soluzione possono andare a rappresentare un rischio per lo stato di salute di un ecosistema.

Per quanto riguarda CaO esso presenta una correlazione positiva solamente per la LOI (0,36) ovvero il contenuto di carbonati e materia organica mentre ha correlazioni negative con tutti gli altri elementi.

Si sono poi effettuate analisi di clustering per evidenziare i raggruppamenti dei veri elementi. Attraverso il clustering le osservazioni statistiche vengono raggruppate in classi attraverso criteri di similarità in modo che le osservazioni risultino il più possibile omogenee all'interno dei gruppi e disomogenee all'esterno. Le analisi

sono state effettuate però sulle variabili, non sulle osservazioni, secondo il metodo Ward; in questo modo vengono individuate le variabili responsabili dell'aggregazione delle unità sperimentali. La Figura 39 mostra un dendrogramma relativo agli elementi analizzati tramite analisi XRF.

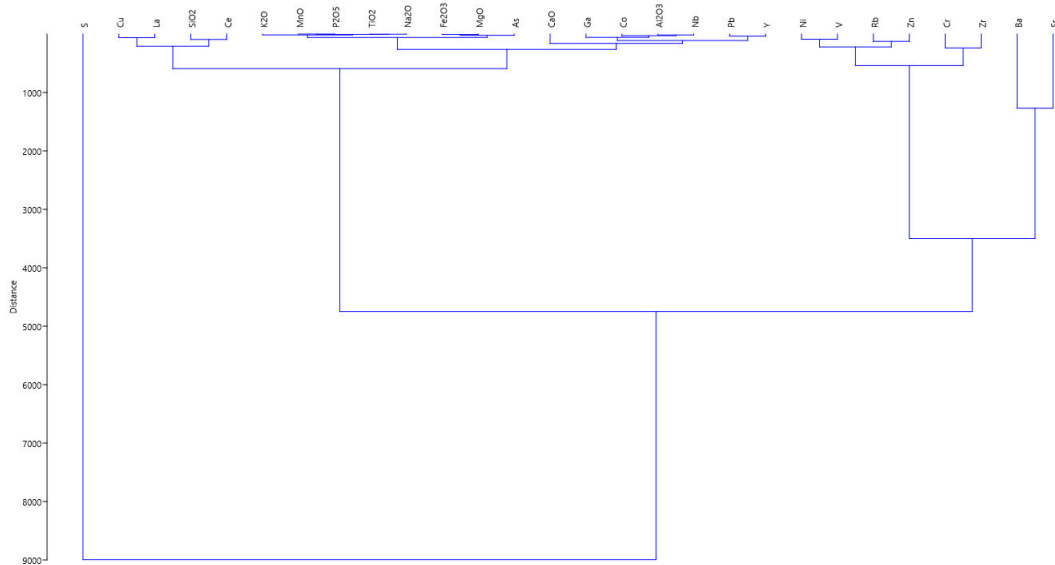


Figura 39: Analisi di clustering sulle variabili analizzate con XRF

Si osserva come lo zolfo sia l'elemento maggiormente distante rispetto a tutti gli altri così come anche gli elementi Sr e Ba. Gli altri elementi risultano invece avere distanze minori tra loro, in particolare si distingue un gruppo molto ampio caratterizzato dai principali componenti dei sedimenti distinto più specificatamente in quattro gruppi quali CaO ; $V-Pb-Co-Nb-Al_2O_3-Ga$; $K_2O-Na_2O-TiO_2-P_2O_5-MnO-MgO-Fe_2O_3-As$; $La-Cu-SiO_2-Ce$ e un gruppo composto invece da $Ni-Cr-Zn-Zr-V-Rb$. Si ha in questo modo un diverso modo di rappresentare relazioni tra gli elementi determinando come questi si aggregino tra loro. Si osserva quindi come gli elementi maggiori vadano a formare un gruppo omogeneo così come anche i metalli in traccia con caratteristiche chimiche simili e come vi sia invece disomogeneità di tutti gli elementi nei confronti dello zolfo.

Tra gli elementi che maggiormente costituiscono i minerali il maggiore rappresentante è sicuramente il silicato il quale va a costituire la quasi totalità delle rocce. A seconda poi del tipo di roccia presente in un luogo e in base alla sua

alterazione si ritrovano altri composti. Su tali composti si sono svolte ulteriori analisi statistiche attraverso il software GCDkit tramite le funzioni binary plot per osservare il comportamento e la dipendenza di due variabili e ternary plot la quale valuta il rapporto tra tre porzioni di un campione.

Silicio Il silicio costituisce il maggior elemento per abbondanza sulla crosta terrestre e si ritrova come SiO_2 e SiO_4 e va a costituire il principale gruppo di minerali che formano le rocce: i silicati. Per quanto riguarda i minerali silicati, feldspati e minerali argillosi sono quelli più abbondanti nelle rocce sedimentarie. Nel caso della Formazione Marnoso-Arenacea ci si trova in un ambiente ricco di marne e carbonati per cui il contenuto percentuale di silicio è più ridotto rispetto a zone tipicamente caratterizzate da soli silicati.

In Italia il range di concentrazione di SiO_2 varia da 2,5 a 70% (De Vivo, 2009), nel caso dei sedimenti campionati il range varia da 19.42 a 58.12%. Il silicio viene considerato un elemento non reattivo data la sua bassa solubilità. Mostra correlazione con elementi come Al_2O_3 , K_2O e una correlazione negativa con CaO (-0,91) e Sr (-0,89) (Allegato 2). Per quanto riguarda altri elementi è correlato con Zr, il quale si trova spesso associato al quarzo.

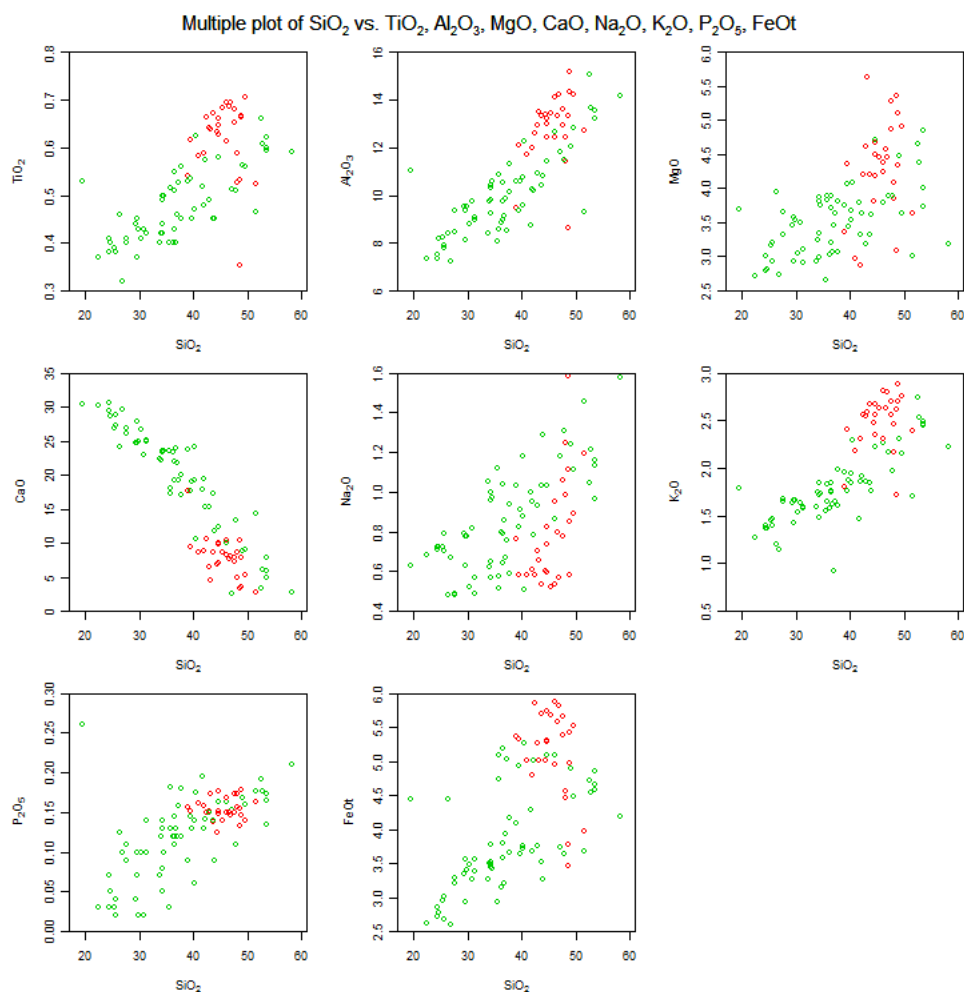


Figura 40: Binary plot per il Silicio rispetto ai composti prioritari. In rosso si evidenziano i campioni dei sedimenti di lago, mentre in verde i sedimenti fluviali. La correlazione maggiore si presenta per l'alluminio, mentre si evidenzia una dipendenza negativa per CaO .

Dalla Figura 40 si osserva come vi sia una relazione di dipendenza positiva con quasi tutti i principali composti a parte il CaO , questo presenta invece una dipendenza negativa mostrando come al variare di concentrazione di un elemento l'altro vari in modo inverso, legata alla diluizione apportata dal materiale carbonatico che non contiene l'elemento.

Alluminio Per quanto riguarda l'alluminio (Al_2O_3) esso è il secondo elemento della crosta terrestre; è un elemento litofilo, forma un'ampia gamma di minerali

ed è uno dei principali costituenti di rocce come feldspati, anfiboli, miche e pirosseni (De Vos et Tarvainen, 2006). La loro alterazione produce minerali argillosi, fillosilicati (come la kaolinite e la smectite) che contengono significative quantità di alluminio. Tali minerali possiedono un'elevata capacità di adsorbimento e un alta capacità di scambio cationico. All'interno delle rocce sedimentarie il contenuto di Al_2O_3 è mediamente 32100 mg/kg nelle sabbie, 80100 mg/kg nelle argille e 8970 mg/kg nei carbonati (Hem, 1985). L'alluminio presenta una bassa mobilità sotto molte condizioni ambientali e mostra correlazioni con elementi come Fe, Cr e V (De Vos et Tarvainen, 2006). Nel caso dei sedimenti analizzati si individuano per l'alluminio correlazioni alte con i composti TiO_2 (0,90), K_2O (0,94) e SiO_2 (0,80) e con gli elementi Co, Cr, Nb, Rb, V e Y (Allegato 2). Esso viene considerato un elemento non essenziale e la sua tossicità dipende dalla forma nella quale si trova in soluzione.

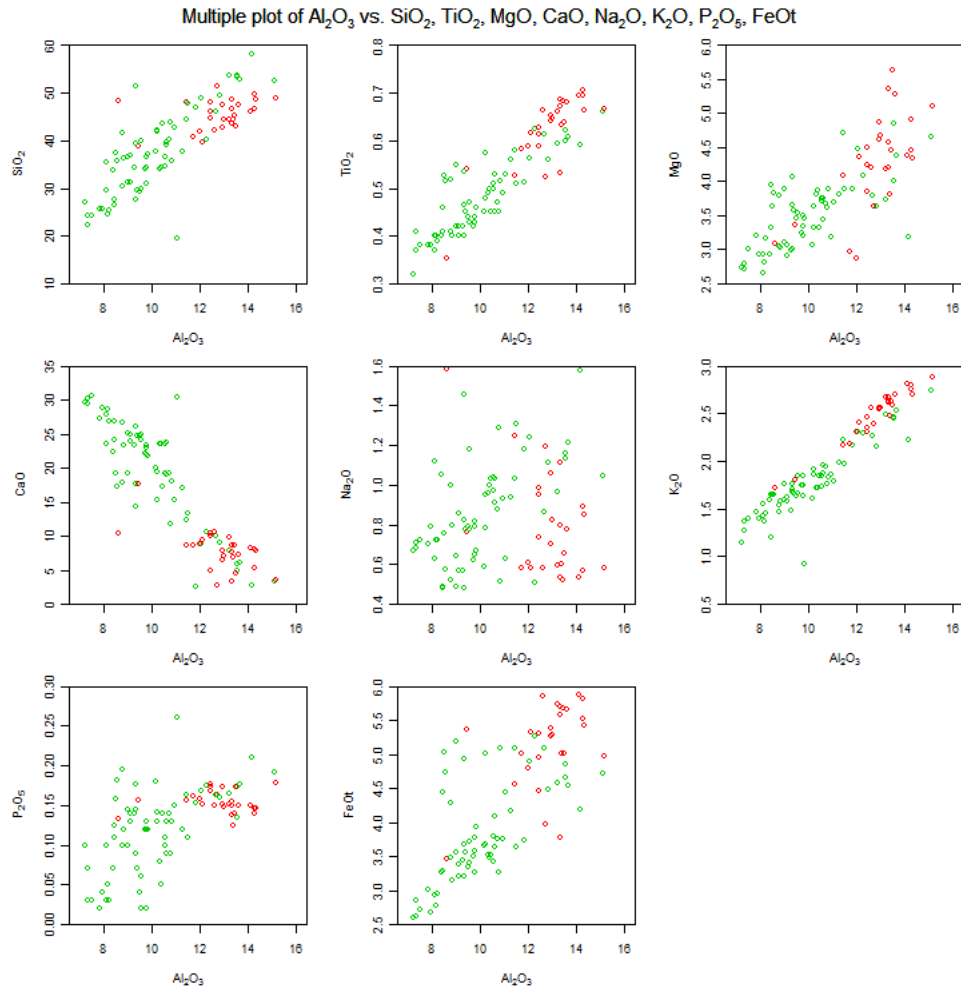


Figura 41: Binary plot relativo all'alluminio. Si vede come il potassio risulta essere l'elemento avente una maggiore dipendenza.

Dalla Figura 41 si osserva come vi sia un forte legame con K_2O per la buona correlazione e la scarsa dispersione, mentre è evidente la correlazione negativa con il CaO . Gli altri composti mostrano una buona correlazione positiva a parte il Na_2O la cui relazione risulta molto dispersa. Secondo De Vivo, nell'Atlante Geochimico-Ambientale d'Italia 2009, all'interno dei sedimenti fluviali italiani la concentrazione di Al_2O_3 varia in un range da 0,3 a 20,2% mentre nel caso analizzato da 7,2 a 15,16%. Calcolando il rapporto Si/Al si può determinare la presenza di minerali argillosi laddove questo rapporto sia di 3:1. Per tutti i sedimenti analizzati tale rapporto risulta circa di 3 così da poter attribuire il contenuto di alluminio alla presenza di minerali argillosi i quali caratterizzano appunto l'area.

Calcio Il calcio (CaO) può essere ospitato in vari minerali: calcite, dolomite, gesso, anidrite, plagioclasti; può trovarsi all'interno dei pirosseni, anfiboli e feldspati e può essere associato ai minerali argillosi. Le rocce sedimentarie quali calcari e dolomiti sono quelle che forniscono il contributo più importante di calcio sotto forma di carbonati. Laddove si trovi associato a metalli quali Sr, Mg e Ba indica la presenza di rocce calcaree. Solitamente all'interno di peliti i livelli di calcio variano ampiamente (De Vos et Tarvainen, 2006). Nei campioni analizzati si ha un contenuto percentuale di calcio di 9,76% osservano correlazioni negative con i composti SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , le uniche correlazioni positive si trovano con Sr, S e Mn (Allegato 2).

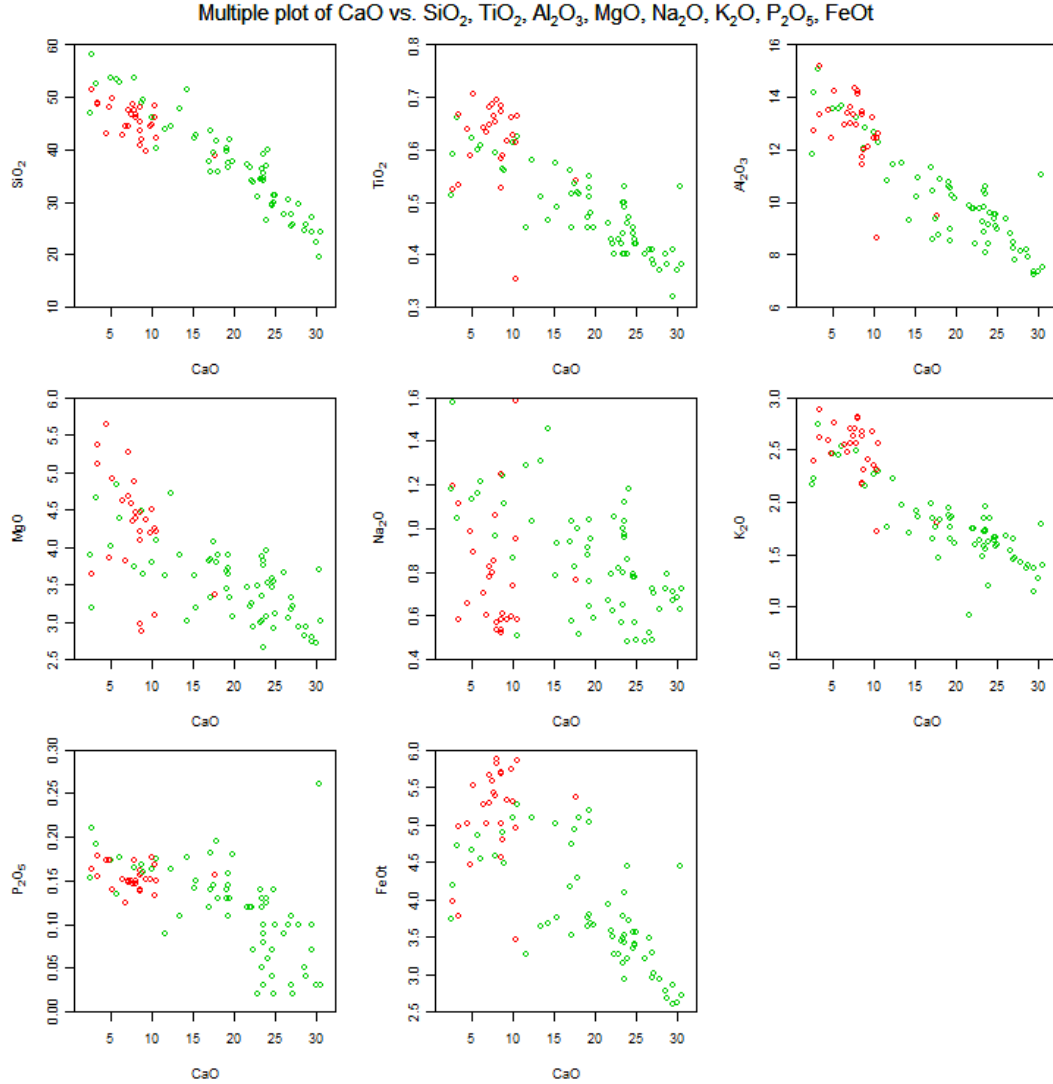


Figura 42: Grafici binari dell'elemento calcio confrontato con gli altri composti principali.

In Figura 42 si osservano vari grafici binari che mostrano la dipendenza del calcio rispetto agli altri composti. Da tale figura si osserva come le relazioni siano per quasi tutti gli elementi negative, più disperse quelle con sodio e fosforo.

Creando un grafico a tre variabili con SiO_2 , Al_2O_3 e CaO si osserva come la maggior parte dei campioni si distribuisca nei pressi dell'asse corrispondente al calcio e al silicio. I campioni di fiume, in verde in Figura 43, sono quelli maggiormente caratterizzati dalla presenza di carbonati rispetto ai sedimenti di diga riportati in rosso.

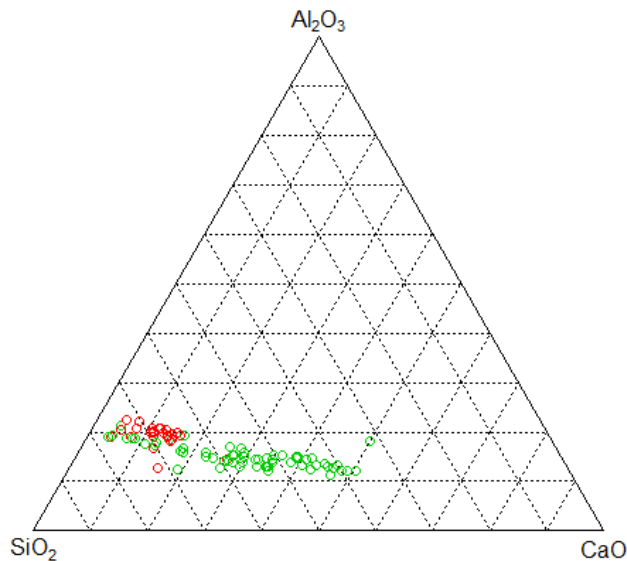


Figura 43: Grafico a tre variabili relativo ai composti SiO_2 , Al_2O_3 e CaO . In verde si osservano i campioni fluviali mentre in rosso sono rappresentati i campioni di lago.

Ferro Per quanto riguarda il ferro esso è il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre; forma minerali come la pirite (FeS_2), la magnetite, l'ematite e i comuni minerali silicatici come anfiboli, miche e pirosseni. La sua presenza risulta elevata nelle rocce ultrafemiche e femiche, mentre la presenza nelle rocce sedimentarie dipende dalle condizioni del pH e dallo stato redox nel quale ci si trova. Il ferro risulta presente come Fe^{2+} in silicati ferromagnesi come le olivine; mentre è presente come Fe^{3+} in ossidi e idrossidi dovuti a processi di alterazione (De Vos et Tarvainen, 2006). La presenza di ferro nei sedimenti, insieme a quella del manganese, in composti come ossidi o idrossidi, al variare del pH può portare alla liberazione di eventuali metalli incorporati sulla superficie. Essi infatti possono passare da forma aggregata alla forma in soluzione Fe^{2+} e Mn^{2+} (Hem, 1985). Gli ossidi di ferro vanno a rivestire la superficie di altri minerali e la coprecipitazione

di altri elementi a lui correlati come Mn, Ti, V, Sc, Cu e Co (De Vos et Tarvainen, 2006). Il contenuto medio di Fe_2O_3 nei sedimenti fluviali italiani è stato calcolato del 3,78% (De Vivo, 2009) e mostra un'alta correlazione con V, Co, Ti e Ca (De Vos et Tarvainen, 2006). Nei sedimenti campionati il contenuto medio è di 5,52% e risulta caratterizzato da un'elevata correlazione con Ti e Al, Co, Cr, Ga, Nb e Y (Allegato 2).

Potassio Un ulteriore composto che merita attenzione è il K_2O il quale va a formare numerosi tipi di rocce e minerali come K-feldspata, biotiti e muscoviti. Il potassio è un elemento molto importante anche per le matrici vegetali e per il suolo, e risulta essere essenziale per piante e animali. Nei sedimenti si trova presente all'interno di feldspati, miche o minerali argillosi. E' un elemento con limitata mobilità, può essere facilmente incorporato nelle strutture dei minerali argillosi oppure assimilato dalle piante le quali, una volta morte, possono nuovamente renderlo disponibile (Hem, 1985). La sua concentrazione nei sedimenti fluviali italiani è di 1,97% (De Vivo, 2009) con alte correlazioni con Rb il quale lo sostituisce all'interno dei silicati (De Vos et Tarvainen, 2006). Nei sedimenti campionati la presenza è del 2,31% e presenta buone correlazioni con Al_2O_3 , Co, Cr, Nb, Rb e Y (Allegato 2). In Figura 44 si osservano i grafici binari tra il potassio e gli altri elementi prioritari, per quasi tutti gli elementi è osservabile una relazione diretta con l'esclusione del CaO, dove invece la dipendenza è inversa.

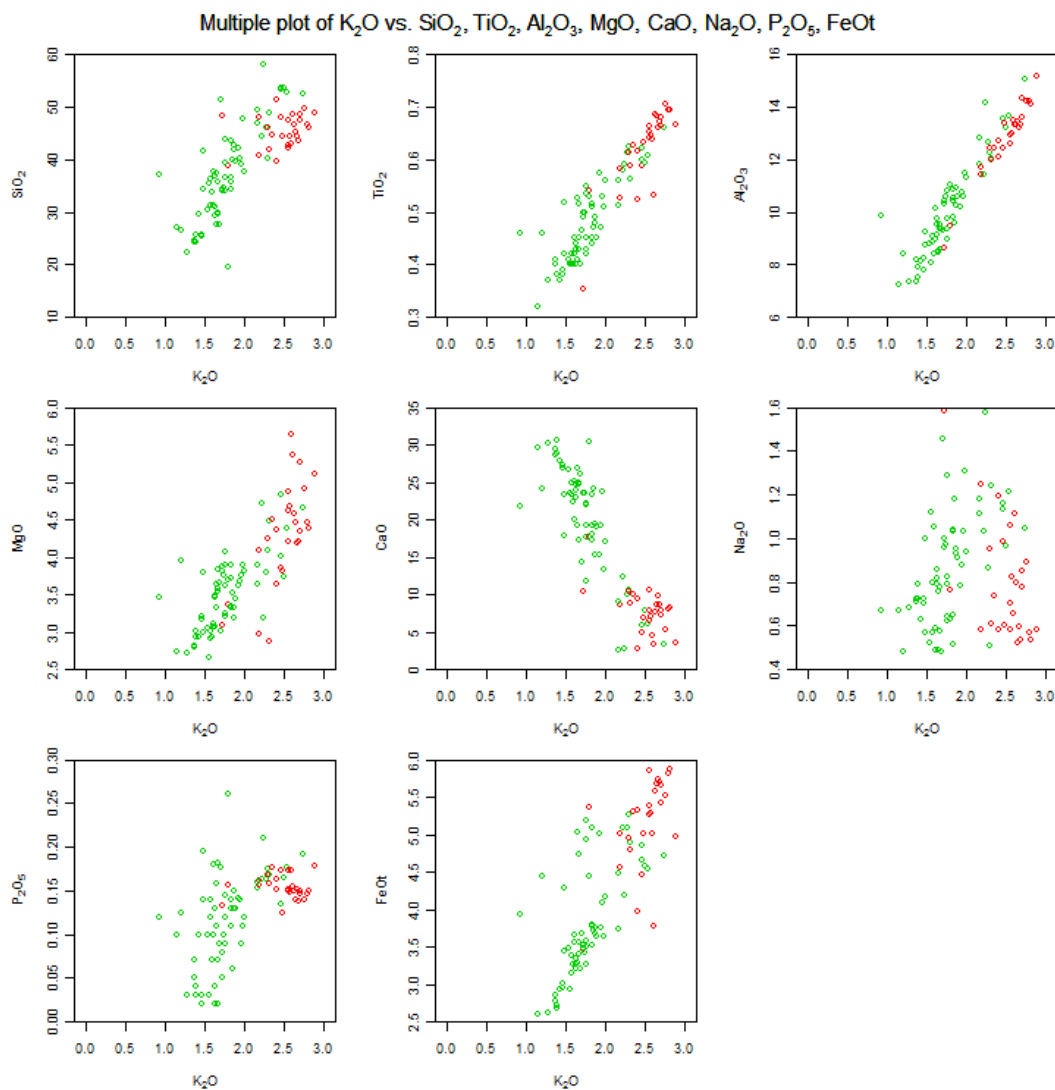


Figura 44: Grafici di distribuzione del composto K_2O nei confronti di tutti gli altri composti prioritari.

Magnesio Il magnesio è invece un metallo alcalino terroso e risulta un elemento essenziale per piante e animali. Nelle rocce sedimentarie si trova in carbonati come la magnesite o la dolomite o come idrossido di magnesio. La sua concentrazione nelle rocce ultrafemiche risulta molto alta. Data la sua elevata solubilità è un elemento molto mobile. Nei campioni analizzati le percentuali di Mg risulta con una media di 4,18% essendo la zona della Formazione Marnoso-Arenacea ricca di carbonati. Il magnesio non mostra però correlazione positiva con il calcio bensì, come si osserva anche dalla Figura 45 è presente un andamento inverso tra i due

elementi; si evidenziano invece correlazioni positive per Co, Cr, Ga e Nb (Allegato 2).

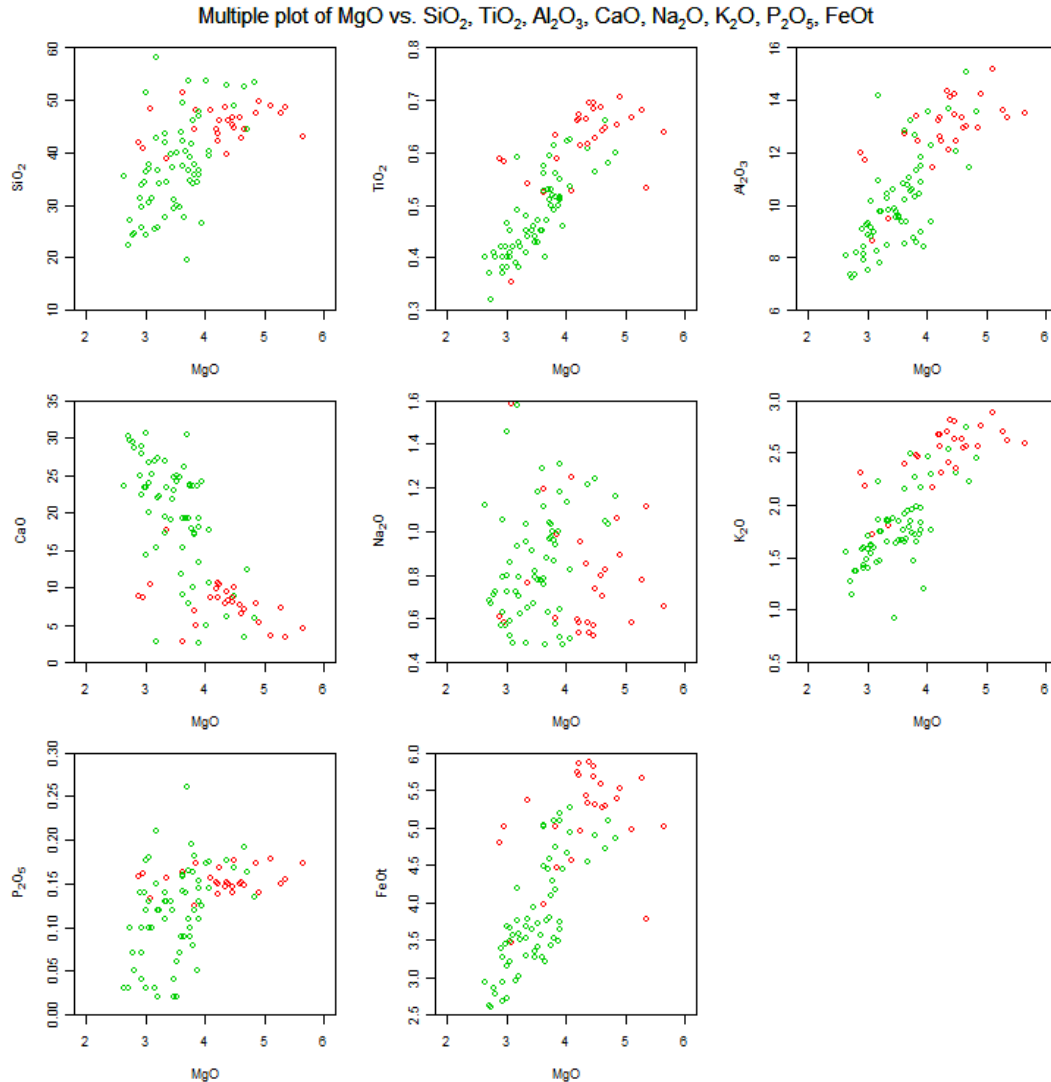


Figura 45: Binary-plot tra magnesio e gli altri elementi principali.

Manganese Il manganese è un elemento abbondante nella crosta terrestre e si trova generalmente in minerali come pirosseni, anfiboli e olivine. La chimica di questo elemento è molto simile a quella del ferro visto che entrambi i metalli sono controllati principalmente dallo stato redox presente nell'ambiente. Solitamente si associa a elementi come Fe, Mg, Cu, Zn, Co, Ni nei minerali ferromagnesiaci e a As, Ba, Co, Mo, Ni, V, e Zn negli ossidi di manganese. Alti valori di Mn sono

poi associati a Ni, Cr, e V e danno indicazioni della presenza di rocce ultrafemiche (De Vos et Tarvainen, 2006). Nei laghi dove è presente una stratificazione termica, i sedimenti di fondo possono diventare anossici e l'ossido di Mn, precipitato precedentemente, può disciogliersi riducendosi a Mn^{2+} (Hem, 1985) e andare così a rendere biodisponibili i metalli che aveva precedentemente immobilizzato. Per quanto riguarda i sedimenti fluviali nella penisola italiana, il contenuto di manganese corrisponde a una percentuale di 0,086% (De Vivo, 2009), nei sedimenti studiati i valori medi sono dello 0,09% e mostra correlazione positive con CaO, S e Zn (Allegato 2).

Sodio Il sodio rappresenta l'elemento più abbondante dei metalli alcalini e si trova soprattutto in rocce ignee mentre si ritrova nelle rocce sedimentarie associato a minerali detritici come i feldspati e in minerali argillosi (De Vos et Tarvainen, 2006). Il sodio viene adsorbito dai minerali argillosi grazie alle loro proprietà di capacità di scambio cationico. Nella zona studiata la Formazione Marnoso-Arenacea risulta ricca di plagioclasio sodico (Lancianese et Dinelli, 2013). Secondo De Vivo nell'Atlante Geochimico-Ambientale d'Italia la concentrazione di sodio all'interno dei sedimenti fluviali è dell' 0,80%, i campioni analizzati mostrano una media di concentrazione di 0,84% e correlazioni con SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Zr e Ba (Allegato 2).

Fosforo Il fosforo rappresenta l'elemento maggiormente presente all'interno delle piante; la sua presenza nelle rocce clastiche dipende dal tipo di roccia e dalla sua granulometria; la sua presenza aumenta infatti al diminuire della tessitura. (De Vos et Tarvainen, 2006). E' facilmente assorbibile nei minerali argillosi, i fosfati di Al e Fe sono ritenuti quasi insolubili e ne limitano la mobilità nei sedimenti (De Vos et Tarvainen, 2006). La presenza nei sedimenti fluviali della penisola italiana è calcolata in media dello 0,12% (De Vivo, 2009) nel caso dei sedimenti campionati la media è di 0,16%. Tale elemento mostra correlazione con la materia organica, Fe, Co, Pb, Nb, Ga, Y e Zr (Allegato 2).

Titanio Il titanio si trova prevalentemente associato a K e P nei sedimenti o sostituito da Mg e Fe nei minerali silicati. Elevate concentrazioni di Ti possono andare a determinare la presenza di rocce mafiche. All'interno di rocce sedimentarie la presenza di titanio è dovuta all'abbondanza di detriti di ossidi e di silicati

(De Vos et Tarvainen, 2006). Nei sedimenti è solitamente presente come minerale insolubile e resistente all'alterazione (Hem, 1985). La media italiana è di 0,56% (De Vivo, 2009) nel caso dei sedimenti campionati la media percentuale risulta di 0,60 mostrando inoltre alte correlazioni per Fe_2O_3 , MgO, K_2O , Cr, Co, Nb e Y (Allegato 2) .

4.2.3 Carbonio organico

Per quanto riguarda il contenuto di carbonio organico nei sedimenti determinato attraverso l'analizzatore elementare CHN si nota come non vi sia una netta dipendenza degli stessi dalla posizione nella quale si trovano.

	N	Media	Min	25 prcntil	Mediana	75 prcntil	Max	Stand. dev
C %	46	2,41	0,47	1,53	2,27	2,98	6,40	1,12

Tabella 14: Tabella relativa alla distribuzione statistica del carbonio organico ottenuta con il CHN e espressa in percentuale

Per quello che concerne i sedimenti fluviali (Figura 46) le concentrazioni di carbonio risultano variare molto da una zona all'altra, in un range da 0.474 a 6.404%, senza però raggiungere, a parte in due punti, concentrazioni molto elevate. All'interno delle zone campionate non si era in presenza di un abbondante materia organica bensì ci si trovava in zone soprattutto con carattere prevalentemente roccioso e sassoso. I punti fluviali caratterizzati da un alto contenuto percentuale di carbonio organico si ritrovano entrambi in corrispondenza dell'unità geologica relativa al membro di Premilcuore in figura 46.

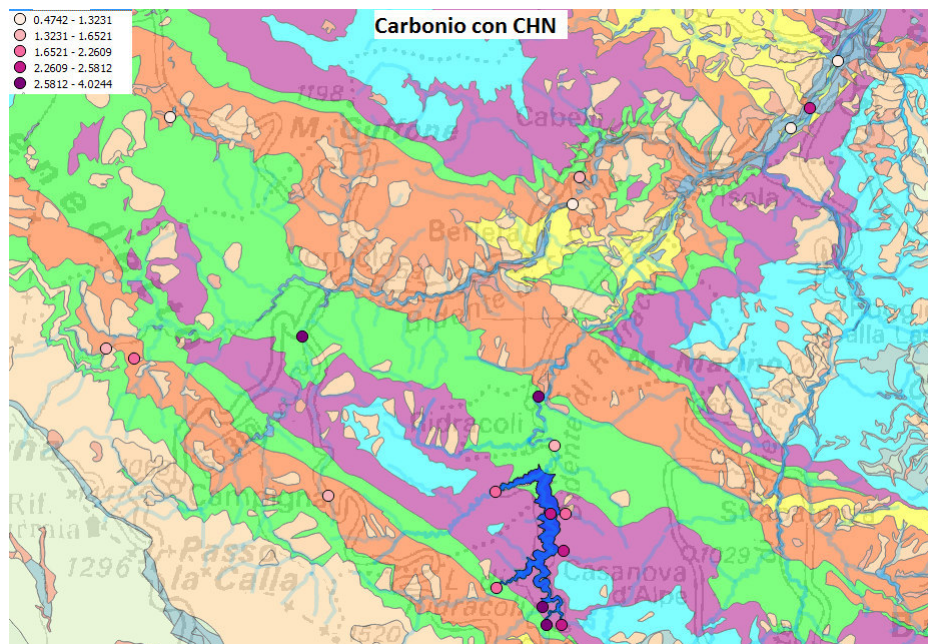
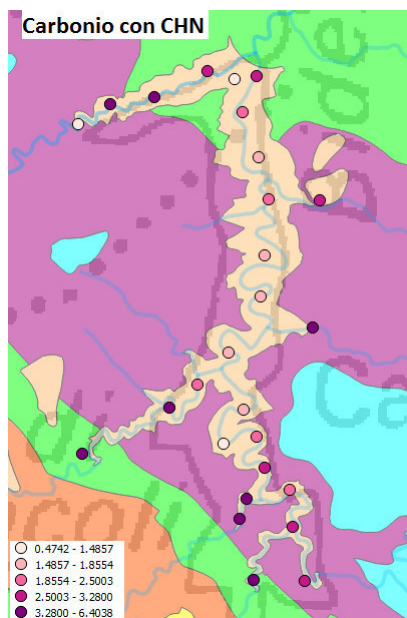


Figura 46: Mappe relative alla concentrazione di carbonio analizzato attraverso il CHN. Nella prima mappa sono presenti i campioni fluviali mentre la seconda riporta il dettaglio dell'invaso. La figura mostra anche le unità geologiche presenti nella zona, in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Colline e in giallo il membro di Biserno.



Nel dettaglio le concentrazioni di Corg osservate sui sedimenti fluviali sono comprese tra 0,47% e 4,02% mentre nei sedimenti dell'invaso, le concentrazioni

variano tra 0,47% e 6,40%. Gli immissari, sia per i sedimenti a granulometria minore di 180 micrometri che per quelli analizzati nella loro totalità, hanno le maggiori concentrazioni di carbonio. Le zone di riva sono infatti ricche di materiale organico, soprattutto di origine vegetale (foglie e rami). Acqua bassa, zone protette dalle correnti e possibilità di accumulo protetto le principali motivazioni per il deposito di questo tipo di materiale, responsabile delle concentrazioni elevate di carbonio organico. Nelle zone profonde di diga (Figura 46) si riscontra una bassa percentuale di carbonio mediamente variabile tra 1.48% e 2.50%. Il ramo del Bidente di Ridracoli ha concentrazioni minori rispetto a quelle del rio Celluzze; ciò è dato dal fatto che le profondità raggiunte dal ramo principale sono molto maggiori di quelle del ramo minore. Tale differenza di profondità porta i sedimenti a disperdersi in maniera differente all'interno del lago; si evidenzia infatti che le concentrazioni di materia organica è massima nei pressi dei punti di immissione e diminuisce progressivamente allontanandosi dalle rive. Il ramo relativo al rio Celluzze presenta una concentrazione maggiore anche in corrispondenza dell'intersezione con la galleria di gronda.

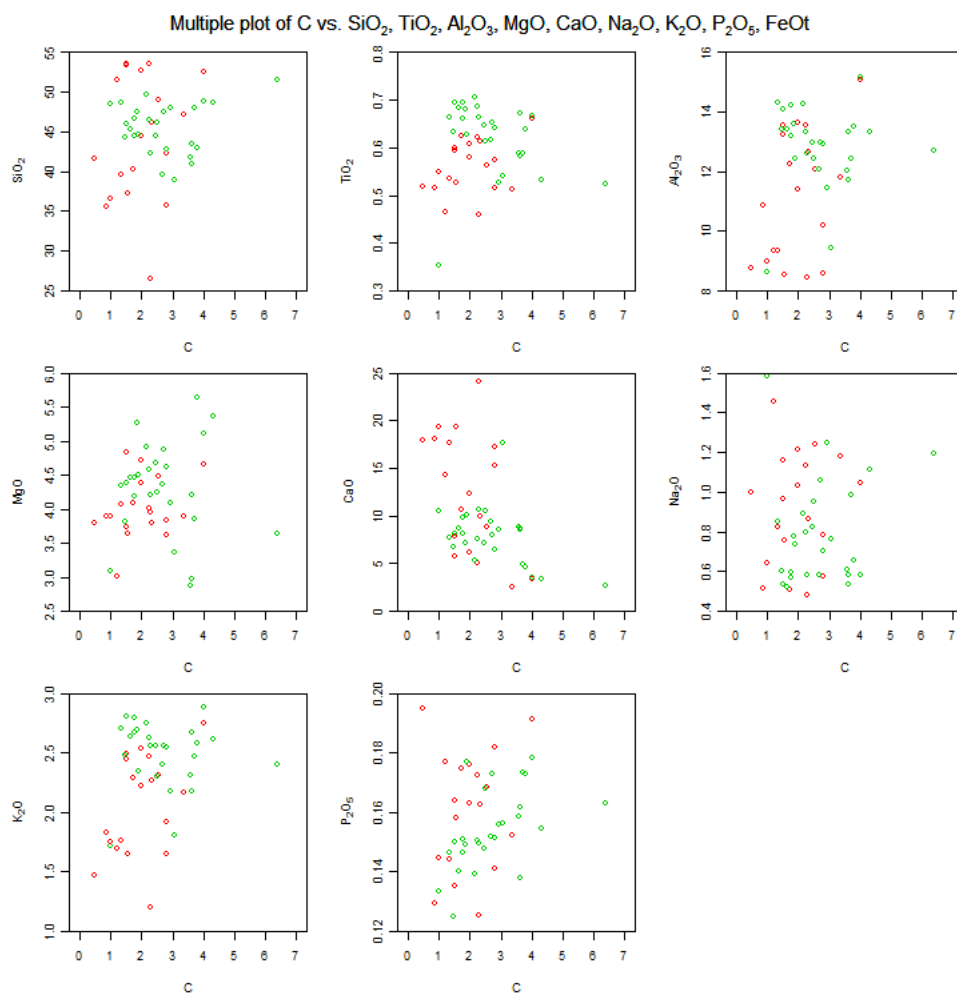


Figura 47: Plot binari sulla distribuzione del carbonio organico nei confronti dei composti prioritari.

Non sembrano evidenti relazioni tra Corg e elementi maggiori (Figura 47) anche se forse il P_2O_5 potrebbe essere parzialmente legato a questa componente.

La LOI valuta anche altre componenti volatili oltre al carbonio organico, quali acqua contenuta all'interno dei minerali argillosi o idrossidi e la CO_2 derivante dai carbonati. La sua concentrazione media risulta essere di 19,42% (Tabella 15).

	N	media	Min	25° prcntil	Mediana	75° prcntil	Max	Stand. dev
LOI %	46	19,42	12,13	16,11	19,58	22,38	29,76	4,15

Tabella 15: Distribuzione statistica relativa alla materia organica determinata attraverso la LOI

Le mappe di concentrazione della LOI (figura 48) segnalano un incremento verso valle per quello che riguarda i sedimenti fluviali, in dipendenza dalle caratteristiche dei membri della Formazione Marnoso-Arenacea: i punti più a monte sono ubicati all'interno del membro di Corniolo poco carbonatico, mentre i punti campionati a valle sono all'interno del membro di Premilcuore, ricco di carbonati.

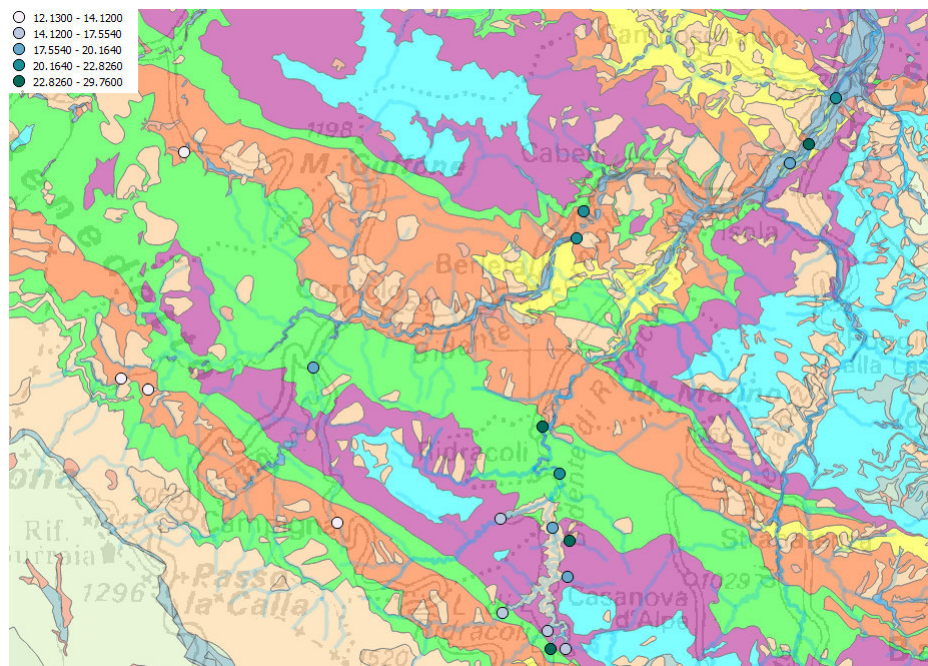
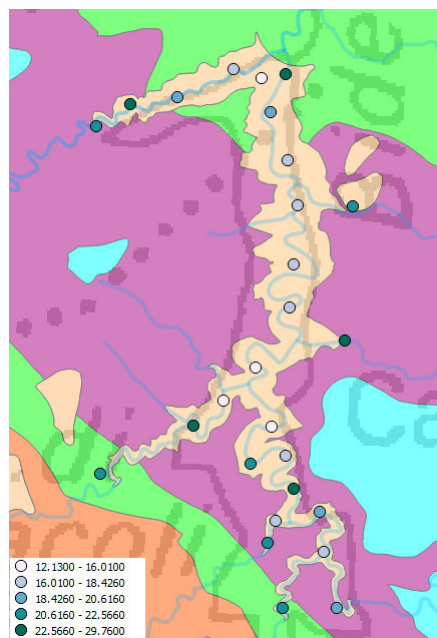


Figura 48: Mappe di concentrazione della LOI relativa ai bacini fluviali e alla diga di Ridracoli nello specifico.



L'invaso ricade quasi completamente all'interno del membro di Galeata caratterizzato prevalentemente da areniti carbonatiche e peliti, ma i valori più elevati della LOI sono rilevati nelle zone di riva per il contenuto importante di materia organica. Le percentuali minori sono osservate nel ramo del Bidente di Ridracoli.

Significativi gli alti valori di LOI nel punto più prossimo alla diga ed il minimo del sedimento prelevato nel punto di cuspid.

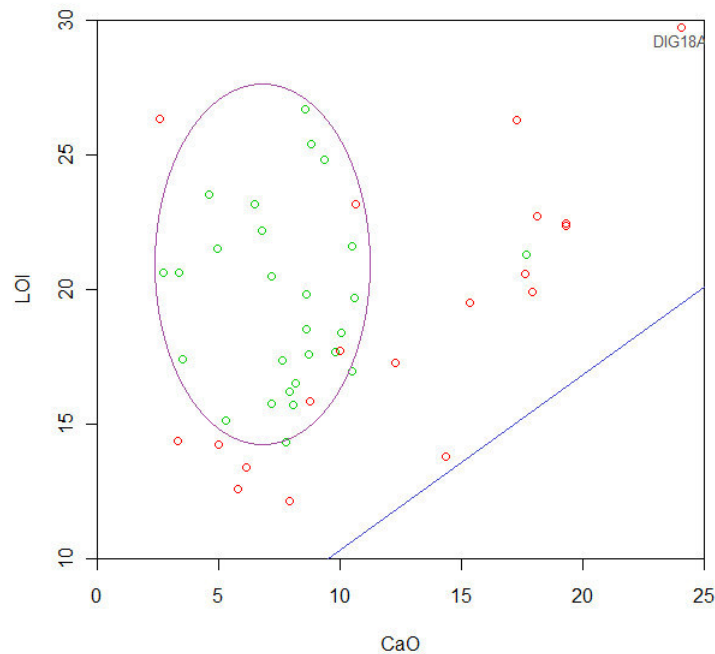


Figura 49: Grafico binario tra LOI e contenuto di calcio nei campioni analizzati per determinare particolari dipendenze della LOI dalla presenza di carbonati. La linea rappresenta la retta di dissoluzione per la calcite in CaO e CO_2 in modo da visualizzare quanto sia il carbonio che superando tale retta vada a costituire la materia organica. In rosso sono presenti i campioni fluviali disposti lungo la linea, mentre in verde i campioni di lago.

Attraverso il confronto grafico tra LOI e CaO (Figura 49) si osserva una diversa distribuzione tra i campioni dei sedimenti fluviali e quelli del lago. I due parametri sono direttamente legati fra loro, perchè la decomposizione della calcite (CaCO_3) libera CaO e CO_2 che quantitativamente rappresentano il 56% in CaO e 44% in CO_2 in quel caso uno contributo alla LOI. Se questa componente viene progressivamente diluita da altri materiali che non hanno sostanze volatili, l'evoluzione della miscela può essere rappresentata dalla linea che compare in grafico. I sedimenti fluviali hanno un andamento parallelo a quella retta, scostato per il contributo di sostanze volatili legate a acqua in varia forma, molto dipendente dal contributo del materiale carbonatico. I sedimenti lacustri non mostrano una re-

lazione tra le variabili considerate ed in più hanno una forte dispersione, segno che il contributo di materiale carbonatico, sia pur presente, non condiziona il valore della LOI, che evidentemente risente anche di altri contributi importanti: materia organica e componente argillosa, entrambe già discusse.

4.3 Valori di fondo e elementi di importanza ambientale

Per alcuni elementi, caratterizzati da una pericolosità a livello ambientale, sono state effettuate considerazioni più specifiche rispetto agli altri elementi in traccia. Tali elementi quali As, Co, Cr, Cu, Cd, Ni, Hg, Pb, Sb e Zn sono quelli considerati dalle *sediment quality guidelines*. I metalli pesanti si possono considerare infatti dei potenziali inquinanti che non decomponendosi nel suolo e nei sedimenti possono essere trasferiti da un comparto all'altro dell'ambiente attraverso processi fisico-chimico-biologici e entrare in contatto con gli organismi viventi. Tali metalli sono presenti naturalmente all'interno della crosta terrestre e in piccole concentrazioni risultano essenziali per gli organismi viventi. Tra gli elementi potenzialmente tossici (EPT) ve ne sono alcuni aventi un ruolo biologico importante e quindi spesso essenziali e tossici solo a concentrazioni elevate. Per quanto riguarda tali elementi si è provveduto quindi alla stima di un valore di fondo, da confrontare con le eventuali soglie normative e descrittivo del contesto locale.

Il valore di fondo o background value rappresenta la misura per identificare il contributo naturale, dipendente dalle caratteristiche geologiche e geochemiche di una zona, da quello di origine non naturale (Matschullat et al., 2000). Secondo l'EPA, il valore di fondo rappresenta la concentrazione di composti inorganici nei suoli e nei sedimenti situati in prossimità di siti inquinati non influenzati dalle attività svolte nel sito (EPA, 1995). La ISO 19258/2008 "*soil quality guidance of the determination of background value*" definisce il valore di fondo come il contenuto naturale pedogeochemico ossia la concentrazione risultante da processi naturali geologici e pedologici comprendente l'apporto di sorgenti naturali, senza che vi siano interferenze esterne.

Per il calcolo del background value si sono applicati 3 metodi statistici definiti dalla letteratura e un metodo definito dal protocollo operativo APAT 2006. I metodi utilizzati dalla letteratura sono il 2σ iterativo, il 4σ outliers e la funzione di distribuzione calcolata.

Il metodo 2σ iterativo permette di calcolare media e deviazione dell'insieme originale dei dati. Viene calcolato poi l'intervallo $\bar{X} \pm 2\sigma$ e eliminati i valori che fuoriescono da tale limite. Tale procedura viene ripetuta fino a che tutti i valori rimanenti risultano all'interno dell'intervallo calcolato. Questa tecnica costruisce una distribuzione approssimativamente normale attorno al valore medio dei dati originali. Il valore massimo $\bar{X} + 2\sigma$ così ottenuto va a rappresentare il limite di

background.

Il metodo del 4σ outliers prevede una distribuzione normale del dataset ottenuta eliminando potenziali outliers. Vengono poi calcolati \bar{X} e 4σ costruendo così un intervallo $\bar{X} \pm 4\sigma$ dove vengono eliminati i valori non ricadenti in tale intervallo. Si ricalcola poi \bar{X} e σ del nuovo dataset così ottenuto e si determina l'intervallo $\bar{X} \pm 2\sigma$, valore rappresentativo del limite superiore del fondo naturale.

Attraverso il metodo funzione di distribuzione calcolata vengono calcolate la frequenza cumulata di tutto il dataset di partenza e la mediana. Secondo tale metodo le influenze antropiche dovrebbero portare un arricchimento verso valori più elevati mentre i valori di concentrazione più bassi dovrebbero essere liberi da influenze antropiche. Si realizza una nuova serie di dati utilizzando solamente i valori minori della mediana, ogni valore successivo è poi riflesso aggiungendo al valore mediano originale la distanza del valore individuale dalla mediana (Matschullat et al, 2000). Si ottiene in questo modo un nuovo dataset su cui calcolare media e deviazione standard e mediante $\bar{X} + 2\sigma$ ottenere il valore di background.

Con il metodo definito dall'ISPRA nel protocollo operativo APAT 2006, si prevede uno studio dei dati originali con l'eliminazione dei potenziali outliers e la creazione di una curva di distribuzione lognormale per il test di Shapiro-Wilk e il calcolo del 95° percentile sul nuovo set di dati corrispondente al valore di fondo (APAT, 2006).

Il calcolo del valore di fondo permette di valutare se il dataset di campioni risultino al di sotto dei valori limite e quindi se sia caratterizzati o meno da interferenze antropiche o esterne o da apporti di sorgenti naturali. I valori limite sono stati calcolati sui dati ottenuti con pretrattamento con acqua regia sia sui campioni dei sedimenti fluviali che dei sedimenti di lago.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Zn
2 sigma	5,22	0,298	13,94	63,81	29,48	74,64	72,91	19,12	0,24	92,61
4 sigma	5,49	0,32	14,86	66,4	29,05	75,98	74,02	21,45	0,26	103,54
Funzione Dist. Calc	5,63	0,35	16,53	68,33	33,16	89,69	78,58	24,32	0,259	110,43
Metodo ISPRA	4,9	0,291	13,5	60,21	25,98	66,8	68	18,88	0,25	91,615

Tabella 16: Valori di fondo per gli elementi potenzialmente tossici ottenuti con i differenti metodi espressi in mg/kg.

Dalla tabella 16 si osserva che i valori di background sui vari elementi non sono molto diversi, indipendentemente dal metodo. Per quasi tutti gli elementi il valore di fondo più restrittivo sia quello calcolato tramite il protocollo dell'ISPRA

mentre quello con valore più elevato sia quello calcolato mediante la distribuzione di funzione calcolata il quale può differire anche di una decina di mg/kg rispetto al valore minore come nel caso dello zinco. Sono presenti per tutti gli elementi dei valori superiori a quello di fondo calcolato: per l'arsenico, ad esempio, il valore di fondo più restrittivo è di 4.9 mg/kg e i dati ottenuti vedono due valori superiori a tale limite rispettivamente 5.1 e 5.7 mg/kg; considerando invece il valore di fondo maggiore pari a 5.63 mg/kg non risultano a questo modo superamenti. Gli elementi che presentano valori di concentrazione maggiori rispetto ai valori di fondo calcolati con i diversi metodi sono zinco, nichel, cromo e antimonio. Per lo zinco il valore di fondo massimo è di 110.43 mg/kg mentre è presente un campione anomalo avente una concentrazione pari a 118.8 mg/kg corrispondente ad un punto di affluenza al lago DIG04A. Una ulteriore anomalia è riscontrabile per il campione DIG02B nel quale l'antimonio ha una concentrazione di 0.28 mg/kg superiore rispetto al valore limite calcolato con il metodo 4sigma outliers di 0.26 mg/kg. Il punto DIG14A, relativo a un campione di sedimento fluviale del Bidente di Campigna, presenta anomalie sia per il nichel che per il cromo: le concentrazioni in tale punto sono rispettivamente di 108.8 mg/kg e 93.8 mg/kg e quindi molto superiori anche rispetto ai valori di fondo meno restrittivi di 78.58 mg/kg per il nichel e di 33.16 mg/kg per il cromo. Tali valori possono essere imputabili a anomalie geochimiche della zona caratterizzata da una elevata concentrazione di questi elementi.

Si possono poi effettuare confronti tra i valori di fondo ottenuti e i limiti normativi proposti dalle sediment quality guidelines e dalla normativa europea per valutare eventuali scostamenti sistematici, evidentemente dovuti a caratteristiche geologiche del luogo. E' da tenere in conto che per tali linee guida non si conoscono i metodi di determinazione reale dal dato e che la maggior parte di queste sono state create secondo analisi tossicologiche. Per effettuare un confronto più immediato si è preso, per ogni elemento, il valore di background ottenuto tramite il metodo 2 sigma interactive corrispondente a un valore medio tra quelli calcolati. Per quanto riguarda i limiti normativi si sono confrontati quelli riportati all'interno del D.M 56/09 per i sedimenti marino costieri, le CSC (Concentrazione soglia di Contaminazione) per i suoli proposta all'interno del testo unico 152/06; i limiti chimici di riferimento (LRC) proposti dall' APAT (2008) per i sedimenti fluviali (proposta Fiume Saline-Alento) (ISPRA, 2009), e i valori soglia TEC

(Threshold Effect Concentration) e PEC (Probable Effect Concentration) proposti nelle SQGs, i quali dividono le concentrazioni di un contaminante in tre range in base agli effetti biologici sulla fauna bentonica (MacDonald et al., 2000).

Arsenico (As) Per quanto riguarda l'arsenico, esso è un elemento del 15° gruppo della tavola periodica e viene considerato un elemento tossico. Si può trovare presente come solfuro e per quello che concerne le rocce sedimentarie si concentra soprattutto in argille, negli idrossidi di ferro e manganese, nei solfuri e nei solfati (Ure and Berrow, 1982). Solitamente risulta essere facilmente solubile ma ha una limitata migrazione in quanto viene ossidato rapidamente e adsorbito in argille, idrossidi e materia organica (De Vos et Tarvainen, 2006). Si ritrova nei sedimenti della penisola italiana con una concentrazione media di 6,0 mg/kg (De Vivo, 2009). Dai dati analizzati tramite estrazione in acqua regia, i sedimenti campionati forniscono una concentrazione media di arsenico pari a 4,07 mg/kg e mostrano correlazioni con Fe, V, Y, Co e Cu (Allegato 1).

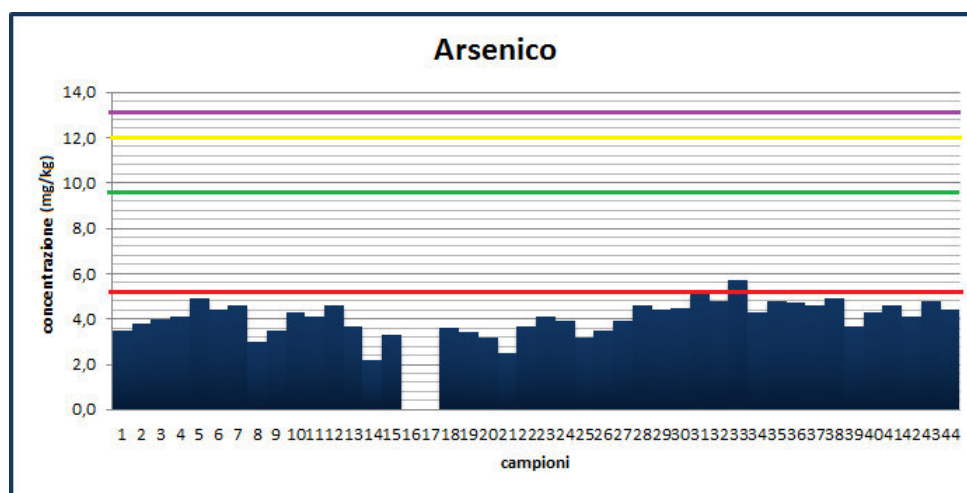


Figura 50: Contronto tra le concentrazioni di Arsenico nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterativo. Il primo gruppo di concentrazione di arsenico riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rossa è rappresentato il valore di fondo pari a 5,22 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 22,7 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 30mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 56mg/kg.

I valori di fondo calcolati variano tra 4,9 e 5,63 mg/kg mentre i livelli normativi vedono come limite minimo quello espresso dalla soglia CB-TEC statunitense

di 12 mg/kg (MacDonald et al., 2000) che risulta maggiore rispetto ai valori di background calcolati. Si può dire quindi che essendo dentro i limiti non si riscontrino inquinamenti o apporti di arsenico da fonti antropiche. La Figura 50 mostra infatti l'andamento delle concentrazioni di arsenico in base ai campioni analizzati, sulla destra sono riportati i dati dei campioni fluviali mentre sulla sinistra del grafico sono riscontrabili quelli totali di diga. Le concentrazioni non differiscono molto da un gruppo all'altro di campioni e risultano in tutti i casi minori rispetto alle soglie normative.

Cadmio (Cd) Il cadmio è un elemento calcofilo e possiede un comportamento chimico molto simile a quello dello zinco anche se lo si ritrova in concentrazioni molto minori. Si ritrovano tracce di cadmio in minerali silicatici come la biotite e come sostituto di elementi quali Pb, Cu, Hg e Zn (De Vos et Tarvainen, 2006). Il cadmio può coprecipitare con l'ossido di Mn o essere adsorbito sulla superficie dei minerali argillosi (Hem, 1985). Esso presenta un'attività fortemente influenzata dal pH. Nei sedimenti fluviali è presente con una concentrazione media di 0,26 mg/kg (De Vivo, 2009). I campioni studiati mostrano una concentrazione media di cadmio pari a 0,22 mg/kg e correlazioni con Cu, Pb, Zn, Co, V e Hg (Allegato 1).

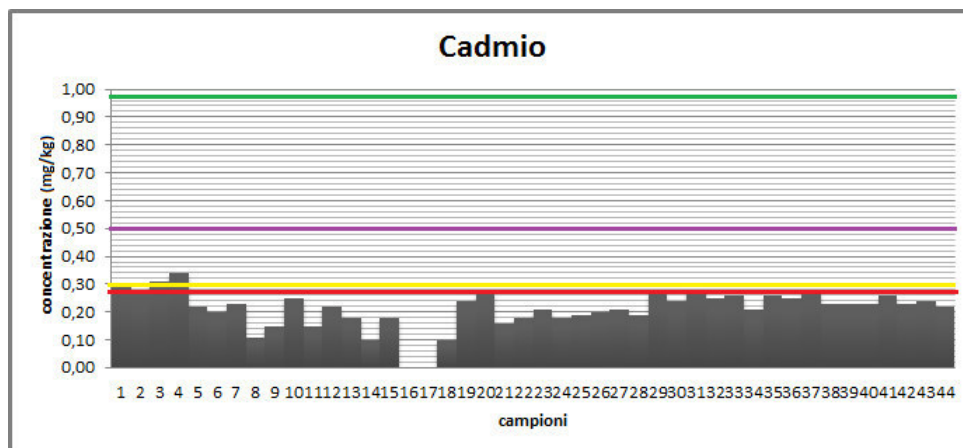


Figura 51: Contronto tra le concentrazioni di Cadmio nei vari campioni e le sogli ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di cadmio riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rossa è rappresentato il valore di fondo pari a 0,298 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 0,99 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 0,3 mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 0,5 mg/kg. Per alcuni campioni si osservano dei superamenti di concentrazione rispetto al limite del decreto ministeriale 56/09.

I limiti normativi per il cadmio risultano di 2 mg/kg per quanto riguarda la colonna A del D.Lgs 152/06, di 0,3 mg/kg per il DM 56/09, di 0,55 mg/kg per la normativa APAT e di 0,99 mg/kg per la soglia CB-TEC (MacDonald et al., 2000). I valori di fondo calcolati variano in un range da 0,29 a 0,35 mg/kg in base al metodo di valutazione utilizzato. Si osserva quindi che i valori di background risultano quasi sempre minori rispetto alle soglie normative proposte dalle SQG. Prendendo come esempio il valore di fondo calcolato attraverso il metodo 2 sigma iterative, di 0,298 mg/kg tutti i limiti risultano maggiori rispetto al valore calcolato, come si vede in Figura 51.

Cobalto (Co) Il Cobalto è un elemento che fa parte del gruppo dei metalli di transizione, esso può andare a sostituire il ferro nelle rocce di minerali ferro magnesiaci. Un'importante fattore di controllo è come questo possa coprecipitare facilmente e essere con la stessa facilità adsorbito in ossidi di Mn e Fe (Hem, 1985) e nelle frazioni più fini (De Vos et Tarvainen, 2006). Laddove presente come carbonato ha una solubilità molto bassa. La presenza di Co insieme a elementi come nichel e cromo indica rocce ultrafemiche. Nei sedimenti fluviali si ritrovano

concentrazioni medie di cobalto di 10 mg/kg (De Vivo, 2009); nella zona considerata la concentrazione media è invece di 11mg/kg. Dalle analisi di correlazione precedentemente mostrate, si osservano correlazioni alte con Cu, Pb, Ni, V e Fe (Allegato 1). I valori di fondo calcolati per il set di dati variano da 13,5 a 16,5 mg/kg in base al metodo utilizzato. Per il cobalto la soglia normativa proposta da MacDonald risulta ampiamente maggiore rispetto al background value calcolato essendo questo di 30 mg/kg (Figura 52).

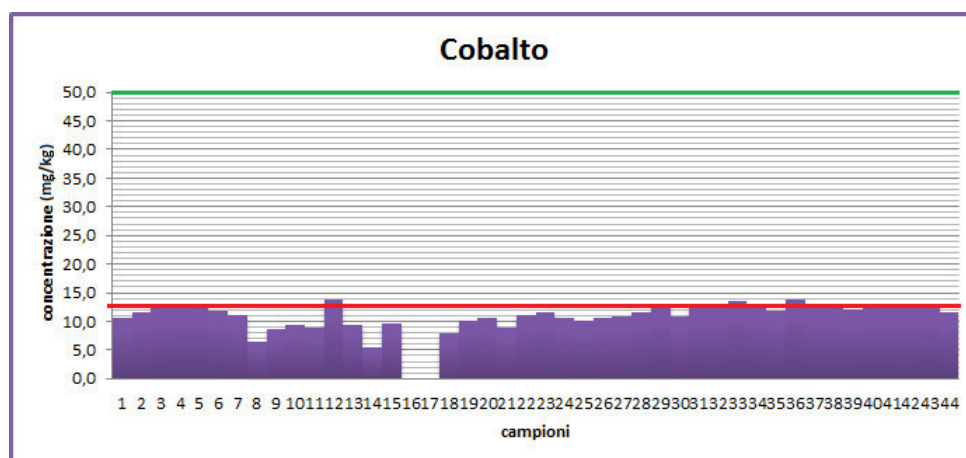


Figura 52: Contronto tra le concentrazioni di Cobalto nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di cobalto riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rossa è rappresentato il valore di fondo pari a 13.94 mg/kg e in verde la soglia CBTEC di 50 mg/kg.

Cromo (Cr) Il cromo è un elemento litofilo e va a formare minerali come la cromite oltre a essere presente anche in altri minerali come anfiboli, miche e pirosseni. Valori alti di Cr si riscontrano insieme al nichel in rocce ultrafemiche con valori che raggiungono anche i 3000 mg/kg (De Vos et Tarvainen, 2006). Il cromo presenta un comportamento simile a quello del ferro e dell'alluminio e può infatti andare a sostituire tali elementi accumulandosi così negli ossidi e nelle argille (Hem ,1985). E' un elemento poco mobile e la sua mobilità è influenzata dal pH. Nei sedimenti della penisola italiana il contenuto medio di cromo è di 23 mg/kg (De Vivo, 2009), mentre nel caso dei campioni analizzati si riscontra una media di 48,49 mg/kg molto più elevata. Si osservano poi alte correlazioni con Ni, Co, Fe e V (Allegato1) che dimostrano quindi una sua abbondanza dovuta alle componenti geologiche.

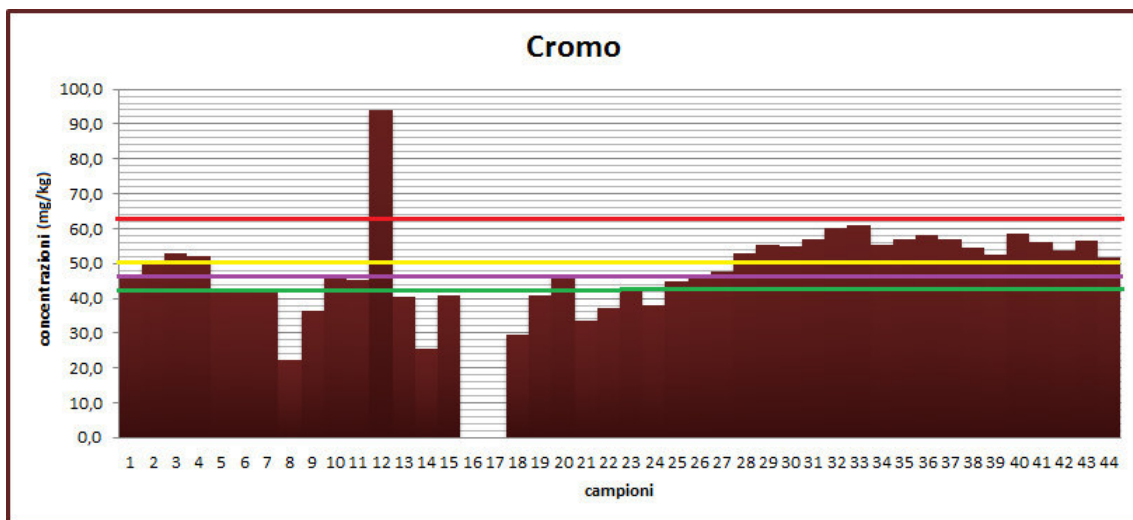


Figura 53: Confronto tra le concentrazioni di Cromo nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di cromo riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 63.81 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 43.4 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 50mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 47 mg/kg. Si osserva come per molti campioni, soprattutto per quelli riguardanti la diga, le concentrazioni siano superiori rispetto alle soglie normative. Si ha poi un campione fluviale caratterizzato da concentrazione molto elevata e considerato quindi come outliers.

I livelli normativi sono di 150 mg/kg per quanto riguarda il D.Lgs 152/06, 50 mg/kg per il DM 56/09, 47 mg/kg per i livelli chimici di riferimento proposti dall'APAT e 43,4 mg/kg per quanto riguarda la soglia di riferimento TEC proposta da MacDonald. I valori di fondo calcolati variano invece da un minimo di 60,21 a un massimo di 68,33 mg/kg e risultano quindi essere molto superiori rispetto ai limiti normativi. In Figura 53 si osserva infatti come molti campioni risultino maggiori rispetto alle soglie proposte. Tale superamento non è però imputabile a fattori antropici o ad anomalie geochimiche ma sono valori riscontrabili in tutta la zona dell'Appennino emiliano romagnolo e della pianura padana dovuti a stratificazione della corte ligure ricca di oliviti e di rocce ultrafemiche ricche di minerali come cromo e nichel e non sono quindi da tenere in considerazione perchè parte integrante del paesaggio geochimico della zona.

Rame (Cu) Il rame è un elemento essenziale per le piante e il metabolismo animale (Hem, 1985). E' un elemento calcofilo e lo si ritrova principalmente in minerali sulfurei o associato ai minerali ferro magnesiaci insieme a elementi come Fe, Mg, Mn, Zn, Co e Ni; e in tracce in rocce come miche, pirosseni e anfiboli (De Vos et Tarvainen 2006). Può coprecipitare e essere adsorbito da ossidi e idrossidi di ferro (Hem, 1985). Nei sedimenti lo si ritrova associato a residui di rocce mafiche, ossidi, minerali argillosi e materia organica (De Vos et Tarvainen, 2006). Con quest'ultima mostra una grande affinità nel formare complessi. Il rame mostra lungo tutta la penisola italiana una concentrazione media di 22 mg/kg (De Vivo, 2009). La zona indagata presenta una concentrazione media di 22,07 mg/kg, del tutto confrontabile e alte correlazioni per elementi come Pb, Zn, Co, Fe, Cd, V, Rb e Y (Allegato 1). Si riscontra che un'affinità del rame con Fe, V, e Co sia dovuto a processi di coprecipitazione mentre correlazione con As, Hg, Zn, Pb, Cd e P (De Vivo, 2009) siano dovute a influenze litologiche o ad apporti antropici.

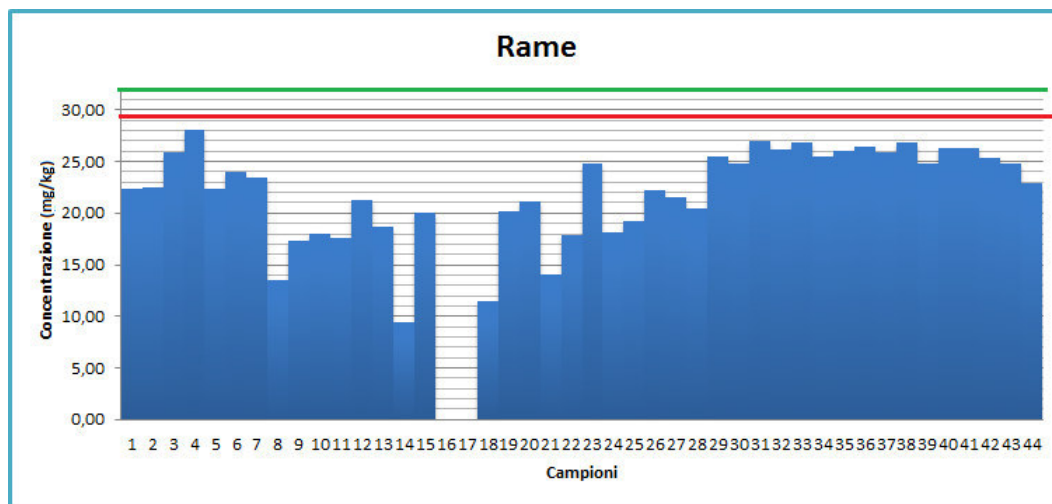


Figura 54: Confronto tra le concentrazioni di Rame nei vari campioni e le sogli ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di rame riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rossa è rappresentato il valore di fondo pari a 29,48 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 31,6 mg/kg.

I valori di fondo calcolati per il rame variano da 25,98 mg/kg a 33,16 mg/kg in base al metodo di calcolo utilizzato ma risultano in ogni caso inferiori rispetto al limite normativo proposto nella *sediment quality guidelines* CB-TEC di 31,6 mg/kg (Figura 54).

Mercurio (Hg) Il mercurio si può ritrovare in varie rocce come costituente di solfuri o essere incorporato in rocce silicatiche. All'interno dei sedimenti l'Hg si ritrova in concentrazioni nelle sabbie mentre, per quanto riguarda le argille, le concentrazioni sono più limitate a causa dello scarso assorbimento (De Vos et Tarvainen, 2006). Il mercurio metallico può rimanere all'interno dei sedimenti per molto tempo e venire successivamente rimobilizzato, seppur in piccole quantità, da microorganismi pre essere poi riassorbito come forma metilata tossica dagli organismi (De Vos et Tarvainen, 2006). Le sue concentrazioni sono in media di 0,053 mg/kg (De Vivo, 2009) nella zona del bacino del Bidente e della diga la media delle concentrazioni è di 0,047 mg/kg con correlazioni per Cu, Pb, Co, Cd e V (Allegato 1).

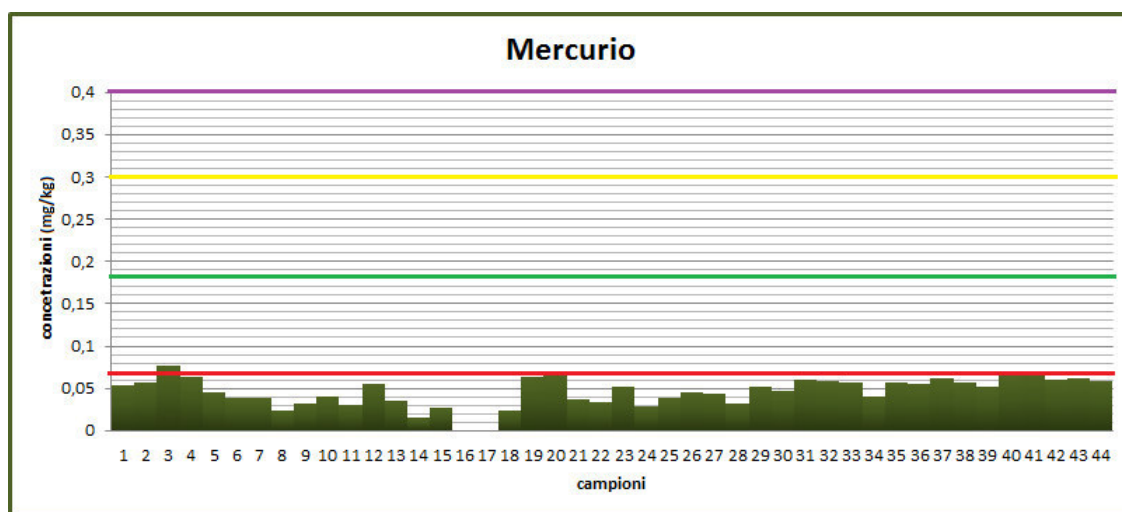


Figura 55: Confronto tra le concentrazioni di mercurio nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di mercurio riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 0.074 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 0.18 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 0.3 mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 0.4 mg/kg.

I limiti normativi proposti risultano notevolmente maggiori rispetto ai valori di fondo calcolati, come mostrato in Figura 55, ciò non presuppone quindi un inquinamento antropico o particolari anomalie geochimiche. I valori di background variano da 0,066 a 0,089 mg/kg mentre i limiti dettati dalle soglie normative vedono valori di 1 mg/kg per quello che riguarda le soglie di riferimento per i

suoli proposte dal testo unico 152/06; 0,3 mg/kg per il DM 56/09; 0,4 mg/kg per le soglie proposte dall'APAT nel 2008 e di 0,18 mg/kg per le soglie CB-TEC.

Nichel (Ni) Il nichel viene comunemente associato a elementi come Co, Cr, Fe e Mg nei minerali delle rocce ultrafemiche mentre nelle rocce sedimentarie è correlato con V, Mn, Ba, Mo e Zn laddove queste siano ricche di ossidi di ferro (De Vos et Tarvainen, 2006) e associato alle argille. Il nichel si ritrova mobile in condizioni acide ma la sua mobilità diminuisce a causa dell'adsorbimento da parte dei metalli argillosi (Hem, 1985). Nei sedimenti De Vivo riporta una concentrazione media di 24 mg/kg per il territorio italiano e dalle analisi effettuate sul set di dati si osserva invece una concentrazione media di 57,10 mg/kg, maggiore quindi rispetto ai valori medi italiani. Si presentano alte correlazioni per il cromo, con il quale c'è una netta dipendenza, e per V, As, Fe, Co, Pb e Zn (Allegato 1).

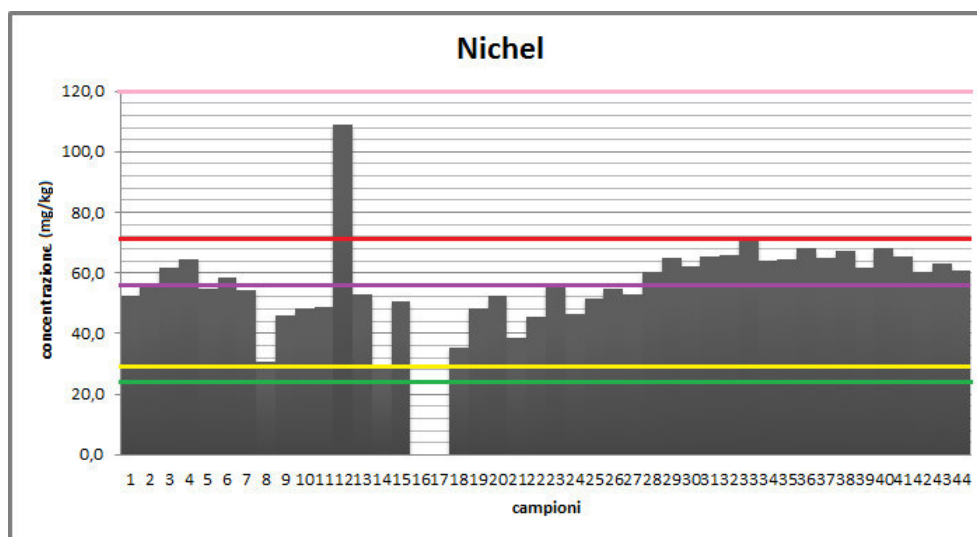


Figura 56: Confronto tra le concentrazioni di Nichel nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di nichel riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 72.91 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 22.7 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 30 mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 56 mg/kg e in rosa la soglia proposta dal D.Lgs 152/06 per i suoli contaminati pari a 120 ppm. Si osserva un netto superamento delle concentrazioni calcolate rispetto alle soglie normative, soprattutto per i campioni di diga. Si ha poi la presenza di un campione fluviale caratterizzato di una elevata concentrazione rispetto agli altri, considerato quindi come outlier.

La normativa riporta valori soglia minori rispetto a quelli ottenuti tramite il calcolo dei valori di fondo. Si osserva infatti anche in Figura 56 come quasi tutte le soglie vadano a intersecare i dati di concentrazione dei sedimenti campionati. I valori di fondo calcolati variano da 68 a 78,58 mg/kg mentre i limiti normativi risultano di 30 mg/kg per il Dm 56/09; 56 mg/kg per i valori proposti dall'APAT e di 22,7 mg/kg per le soglie americane CB-TEC. L'unica soglia maggiore è quella presente nel D.Lgs 152/06 per i suoli contaminati che riporta valori di 120 mg/kg, come si osserva dalla Figura 56. Anche in questo caso, il superamento dei limiti normativi non si deve pensare imputabile a inquinamenti antropici o anomalie, bensì è legato alla geologia della zona, come anche per il caso del cromo. Alti valori di questi minerali rispetto alla media sono quindi normalmente riscontrabili a livello geologico senza che vi siano problemi di inquinamento antropico.

Piombo (Pb) Nelle rocce sedimentarie la distribuzione del piombo è controllata dalla presenza di detriti minerali come feldspati, miche, minerali argillosi e materia organica. In natura la sua mobilità è bassa e solitamente il piombo precipita insieme agli ossidi di manganese (De Vos et Tarvainen, 2006). E' un elemento che si trova nella galena e in tracce in minerali come feldspati e plagioclasti (Hem, 1985). Presenta un'affinità più elevata per le rocce felsiche rispetto alle rocce mafiche (De Vos et Tarvainen, 2006). La sua concentrazione nei sedimenti italiani è in media di 18 mg/kg; i dati dei campioni analizzati riportano per la zona studiata una concentrazione media di 15 mg/kg e alte correlazione per Cu, Zn, Co, Fe, Cd e Hg (Allegato 1).

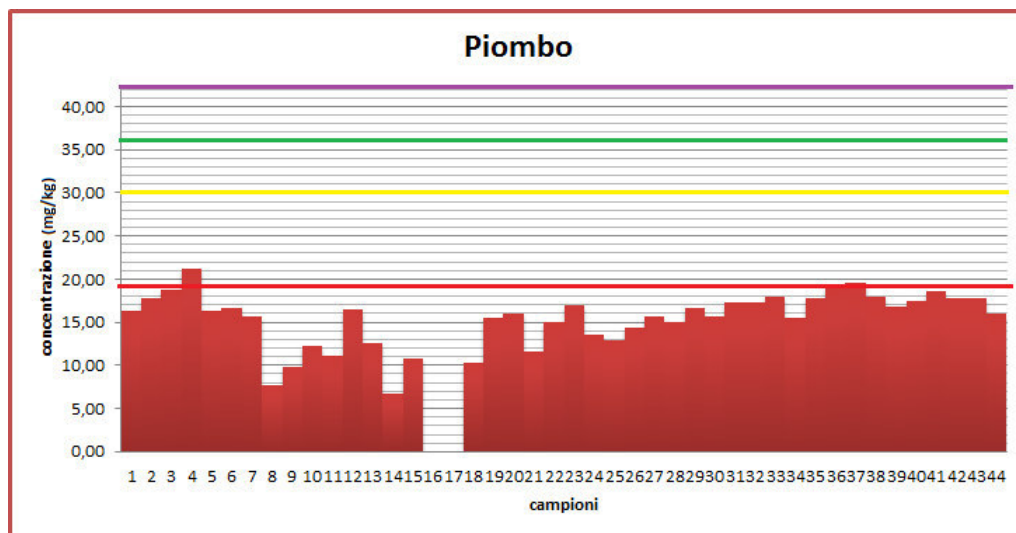


Figura 57: Confronto tra le concentrazioni di Piombo nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di piombo riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 19.12 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 35.8 mg/kg, in giallo il limite posto dal DM 56/09 di 30 mg/kg e in viola i valori chimici di riferimento proposti dall'APAT di 41 mg/kg.

A livello normativo le concentrazioni limite per il piombo sono da 30 mg/kg per il DM 56/09; pari a 41 mg/kg per i limiti proposti dall'APAT e di 35,8 per le soglie delle SQG CB-TEC. I valori di fondo calcolati variano invece da 18,8 a 24,3 mg/kg risultando quindi all'interno dei limiti (Figura 57).

Antimonio (Sb) L'antimonio è un elemento del 15 gruppo con chimica simile a quella dell'arsenico. E' un elemento calcofilo ma si trova spesso presente in tracce in minerali come olivine, galena e pirite. Nei sedimenti argillosi a grana fine e ricchi di materia organica si possono trovare alte concentrazioni di antimonio, superiori anche a 1 mg/kg, che riflettono la tendenza dell'elemento a essere adsorbito da ossidi, idrossidi, residui organici e minerali argillosi (Ure e Berrow, 1982). Nei sedimenti è solitamente presente come detrito di materiali sulfurei (De Vos et Tarvainen, 2006). La concentrazione media di antimonio nei sedimenti è di 0,67 mg/kg (De Vivo, 2009). La zona dell'Appennino romagnolo studiata vede una concentrazione media di Sb pari a 0,19 mg/kg e alte correlazioni con Pb, Cd, Hg, Nb e Mo (Allegato 1). Per quanto riguarda i limiti normativi è presente solo la

soglia proposta da CB-TEC pari a 2 mg/kg, mentre i valori di fondo calcolati sono compresi, in base al metodo di calcolo, in un range 0,24-0,267 mg/kg. La Figura 58 mostra un confronto tra le concentrazioni dei campioni e le soglie normative.

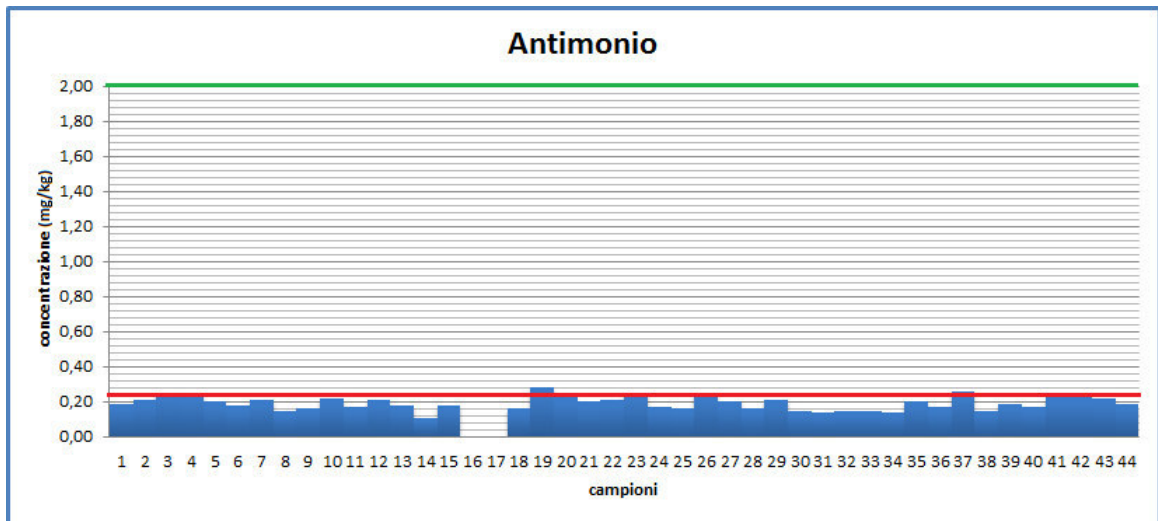


Figura 58: Confronto tra le concentrazioni di Antimonio nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di antimonio riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 0.24 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 2 mg/kg.

Zinco (Zn) Lo zinco mostra solitamente la stessa abbondanza del nichel e del rame nelle rocce della crosta. Risulta un elemento essenziale per le piante e per il metabolismo animale (Hem, 1985). Lo Zn si associa solitamente a elementi come Fe, Mn, Mg, Co, Cu e Ni nei minerali ferro magnesiaci. Nelle rocce sedimentarie la sua abbondanza è controllata dai silicati ferromagnesiaci (Wedpohl, 1978) e dai minerali argillosi. Di solito carbonati e sabbie non contengono alte percentuali di zinco mentre è correlato positivamente con la materia organica (De Vos et Tarvainen, 2006). Nei sedimenti si trova in concentrazioni di 69 mg/kg (De Vivo, 2009) e la zona di studio vede una concentrazione media di 68,60 mg/kg. Presenta alte correlazioni con Cu, Pb, Co, Cd, V e Hg (Allegato 1).

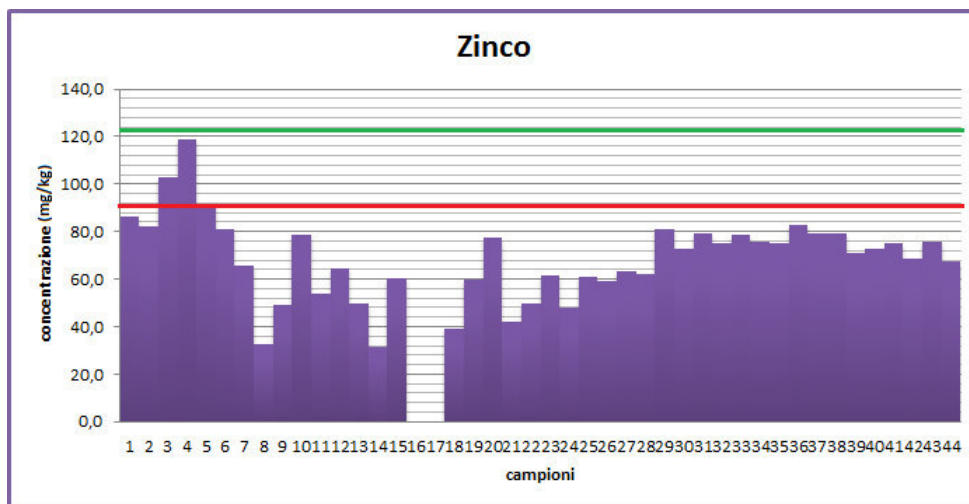


Figura 59: Confronto tra le concentrazioni di Zinco nei vari campioni e le soglie ottenute dalla normativa e il valore di background calcolato tramite metodo 2sigma iterative. Il primo gruppo di concentrazione di zinco riguardano i campioni fluviali mentre i restanti i campioni di diga. In rosso è rappresentato il valore di fondo pari a 92.61 mg/kg, in verde la soglia CBTEC di 121 mg/kg.

Le guidelines per i sedimenti statunitensi mostrano una soglia di concentrazione per lo zinco di 121 mg/kg. I valori di fondo calcolati risultano minori rispetto alle soglie presentando valori compresi tra 91,65 e 103,54 mg/kg (figura 59). Si può dire che anche per lo zinco non vi siano quindi problemi di inquinamento.

Si osserva che la distribuzione di concentrazione dei vari metalli risulta minore rispetto ai valori normativi per quasi tutti gli elementi studiati. Gli unici elementi che presentano degli andamenti superiori rispetto ai limiti risultano il Cromo, il Nichel e il Cadmio in base a caratteristiche geologiche della zona. Tali superamenti non sono infatti da imputare a un inquinamento zonale o a problematiche antropiche bensì è del tutto concernente con l'abbondanza geologica della zona.

4.4 Mappe

Attraverso la distribuzione delle concentrazioni dei vari elementi si sono costruite, tramite software Qgis 2.0, mappe geochimiche. Le mappe geochimiche rappresentano un potente metodo per conoscere lo stato ambientale di un sistema e le concentrazioni di background presenti. Tramite tali mappe è possibile inoltre avere informazioni per effettuare azioni di monitoraggio e di gestione ambientale. Le mappe possono ben rappresentare la natura dei sedimenti fluviali che possono essere sfruttati per definire il livello di fondo o localizzare anomalie geochimiche (Spadoni, 2006). Esse sono state create anche per tutti gli altri elementi analizzati. Per rappresentare le varie differenze le concentrazioni sono state suddivise in classi in base ai quartili della distribuzione. Le mappe ottenute mostrano l'andamento dei vari elementi analizzati ed evidenziano le zone dove sono localizzate le concentrazioni maggiori o le situazioni anomale. Di seguito vengono riportate mappe di concentrazione per gli elementi maggiori e per i metalli potenzialmente tossici, viene eseguita una distinzione tra i due gruppi di sedimenti, quelli di diga e quelli di fiume, per meglio focalizzarsi sulle concentrazioni del lago e sulla loro distribuzione tenendo però conto della completa distribuzione degli elementi. Le mappe sono state costruite utilizzando i dati ottenuti mediante analisi con XRF per gli elementi maggiori e analisi con pretrattamento in acqua regia per gli elementi in tracce.

4.4.1 Campioni fluviali

I sedimenti fluviali, campionati lungo le rive del Bidente e dei suoi affluenti, mostrano le caratteristiche geologiche della zona e il modo in cui i vari elementi vengono dispersi o assorbiti all'interno del bacino imbrifero. I campioni della diga sono rappresentati da un unico punto, cui è attribuito il valore della mediana della popolazione. La mappa di SiO_2 (Figura 60) evidenzia una maggiore concentrazione nelle zone più a monte, mentre le concentrazioni risultano diminuire scendendo verso valle. Le zone a monte sono infatti caratterizzate dalla presenza di membri geologici, come quello di Corniolo, meno carbonatici delle limitrofe e quindi più ricche di materiale silicatico. Le zone più a valle sono invece contraddistinte da una concentrazione di carbonati più elevata e quindi da concentrazioni minori di silicio, ciò è visibile già dal membro di Premilcuore, in verde in figura. Tutte le

distribuzioni degli elementi dipendono in prevalenza dalla presenza maggiore o minore di carbonati all'interno dei sedimenti e alla diluizione ad essi legata.

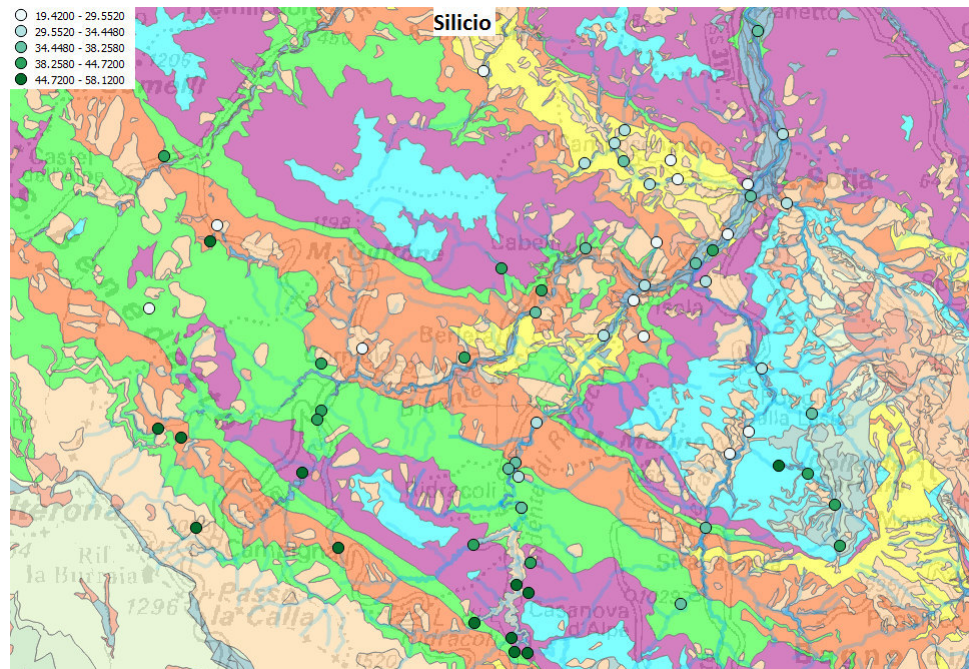


Figura 60: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Silicio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Osservando i punti di affluenza in diga si osserva che questi presentano valori di concentrazione di silicati elevati, confrontabili con le zone limitrofe. Essendo la diga una zona di immagazzinamento dei sedimenti è normale trovare concentrazioni di elementi minori nei campioni in uscita dal lago.

La mappa di Al_2O_3 (Figura 61) risulta simile a quella del silicio, con le concentrazioni più alte a monte.

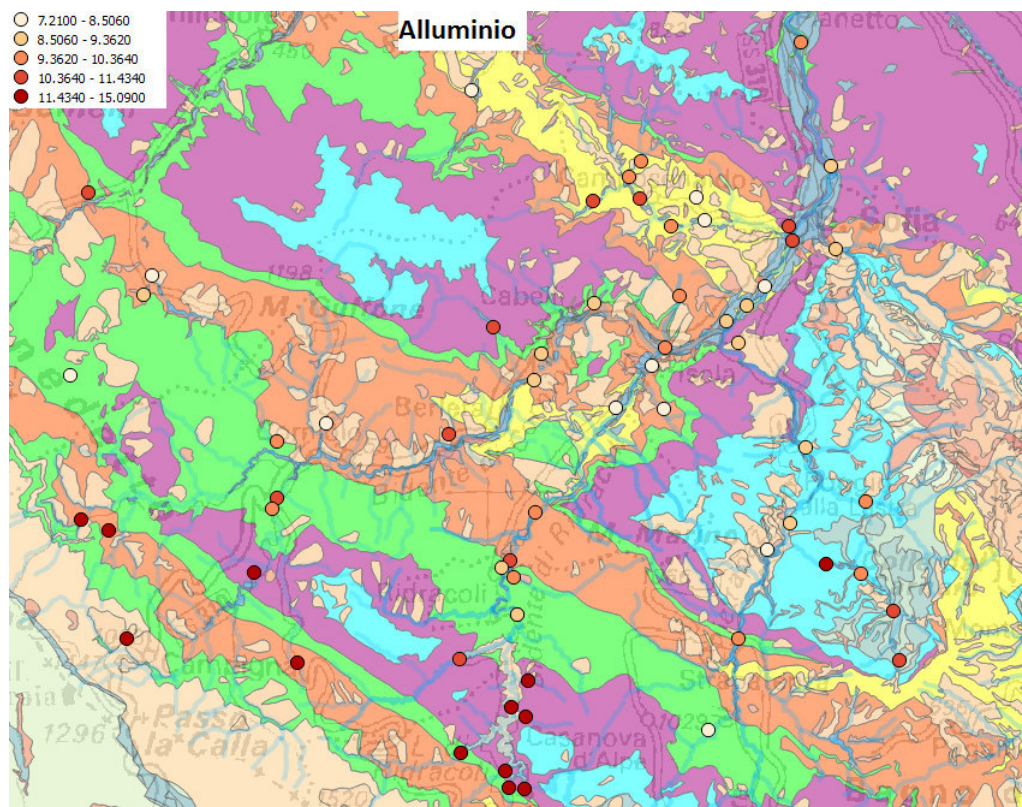


Figura 61: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Al_2O_3 . Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

In questi luoghi, come detto prima, la geologia presenta rocce meno ricche di carbonati dando quindi prevalenza al contenuto di minerali argillosi. Scendendo invece verso valle le concentrazioni di Al_2O_3 diminuiscono per aumentare nei pressi dell'abitato di Santa Sofia, per la presenza di una zona di accumulo di sedimenti.

Lo stesso andamento di concentrazione si osserva anche per il titanio (Figura 62) risultato atteso visto il legame tra i due elementi.

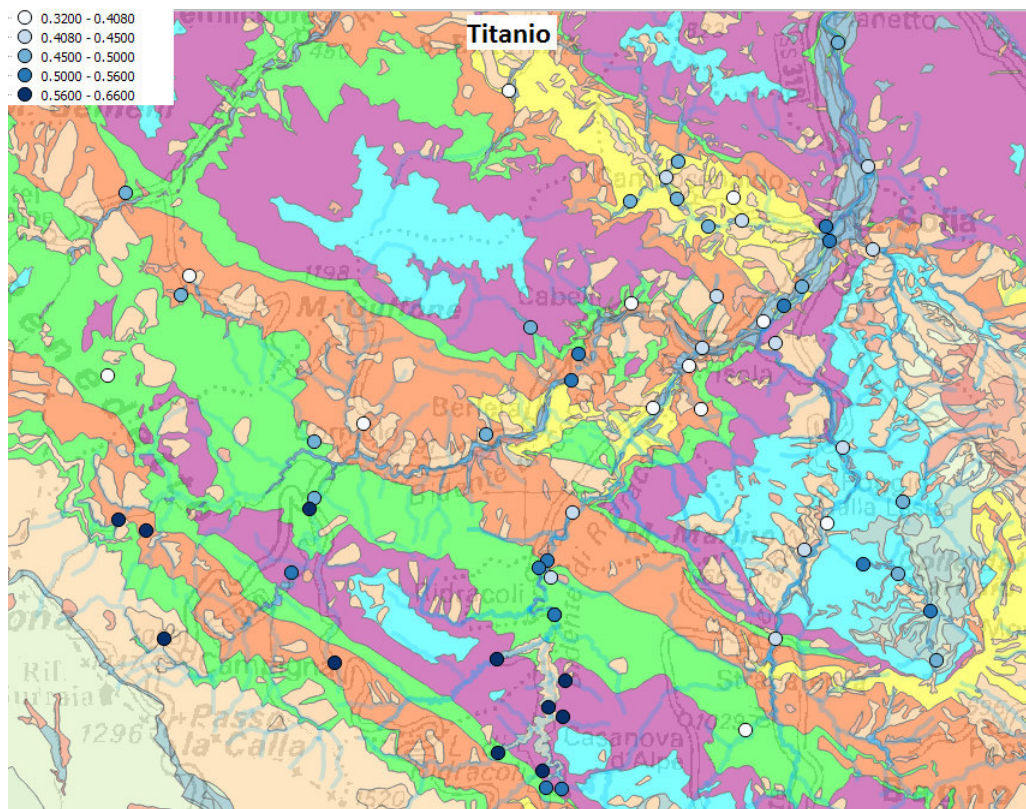


Figura 62: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Titanio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Per quanto riguarda il ferro (Figura 63) sono evidenti le maggiori concentrazioni nella zona a monte e nei pressi dell'abitato di Santa Sofia. La concentrazione di ferro risulta poi maggiore nel ramo del Bidente di Campigna e di Celle, mentre il ramo relativo al Bidente di Pietrapazza presenta concentrazioni meno elevate. Gli affluenti del lago hanno le maggiori concentrazioni. La presenza di ferro, e dei suoi ossidi e idrossidi, può condizionare l'andamento di molti elementi potenzialmente tossici a lui correlati.

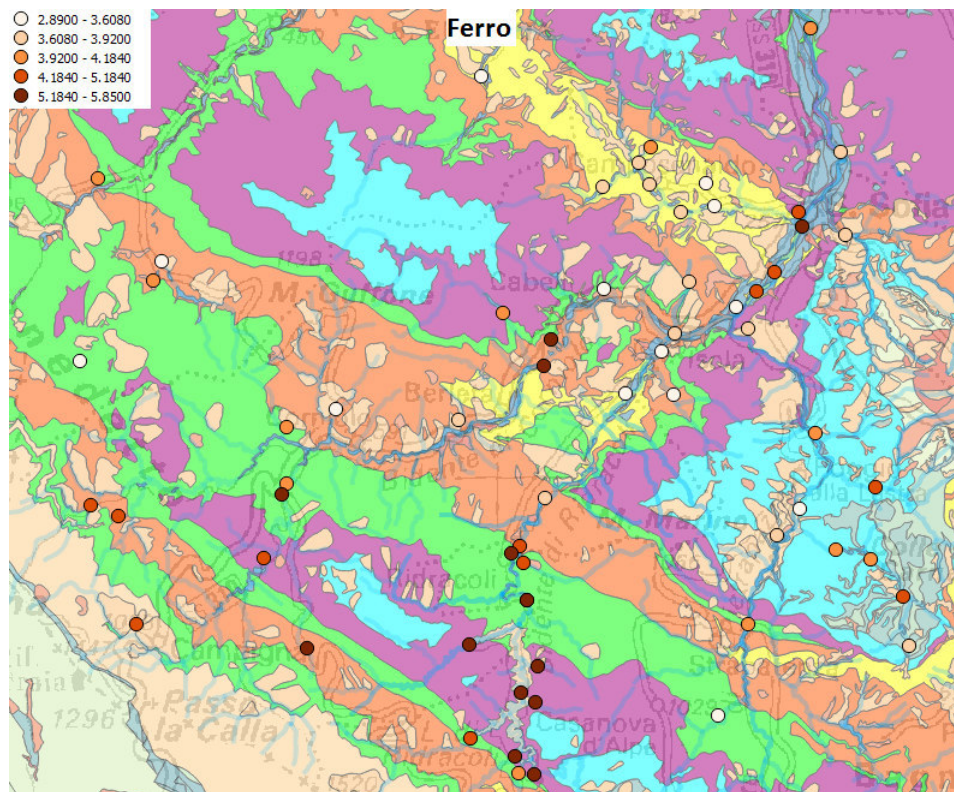


Figura 63: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Ferro. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

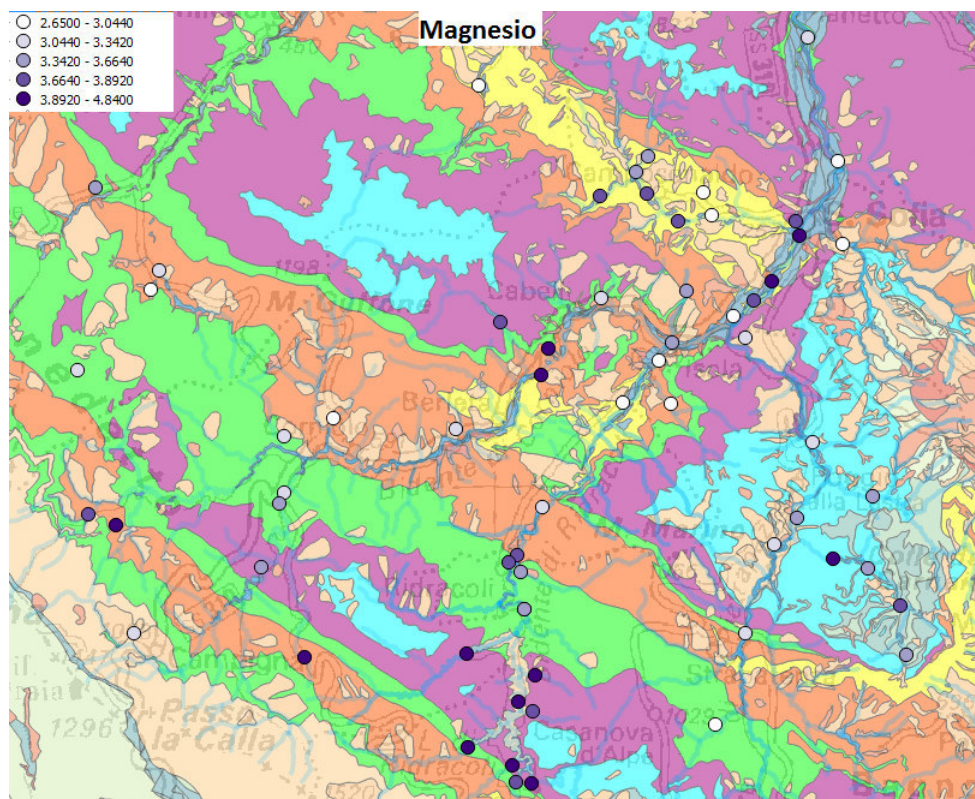


Figura 64: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Magnesio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

La distribuzione di magnesio (Figura 64) presenta andamento simile al titanio e all'alluminio, avendo con questi alte correlazioni. Le zone di affluenza con la diga risultano essere quelle a concentrazione più elevata. Il potassio (figura 65) ha anch'esso un andamento totalmente concorde a quello dell'alluminio, con concentrazioni che progressivamente calano verso valle. Essendo facilmente assorbito dai minerali argillosi, si ritrova in alte quantità nei membri caratterizzati da un rapporto areniti-peliti basso. Ciò è riscontrabile, ad esempio, nei punti soggiacenti al membro di Premilcuore il quale, avente un rapporto A/P di 1-2, presenta concentrazioni di potassio inferiore rispetto a punti campionati in altri membri.

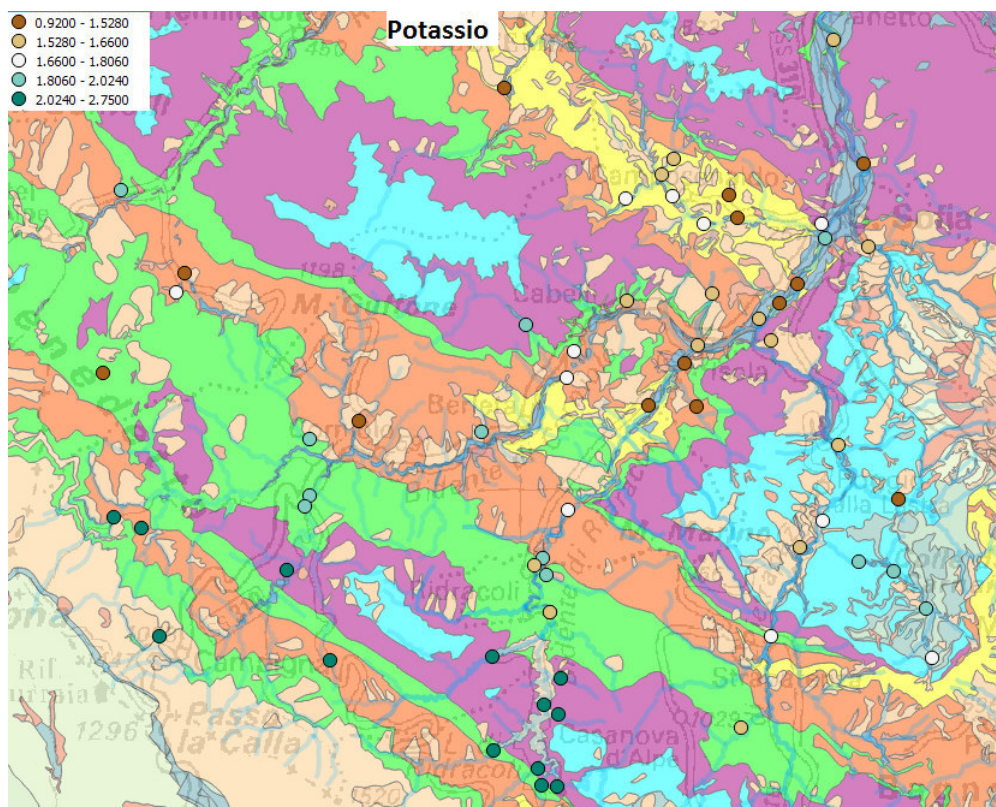


Figura 65: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Potassio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Per quello che riguarda il fosforo, Figura 66, e il sodio, Figura 67, presentano lo stesso andamento che ha caratterizzato gli altri elementi maggiori. I campioni nei membri di Collina e di Biserno sono caratterizzati da basse concentrazioni di fosforo; le concentrazioni più elevate si ritrovano invece nelle zone più boschive nel Parco delle Foreste Casentinesi e una sua abbondanza può essere anche dovuta alla presenza di matrici.

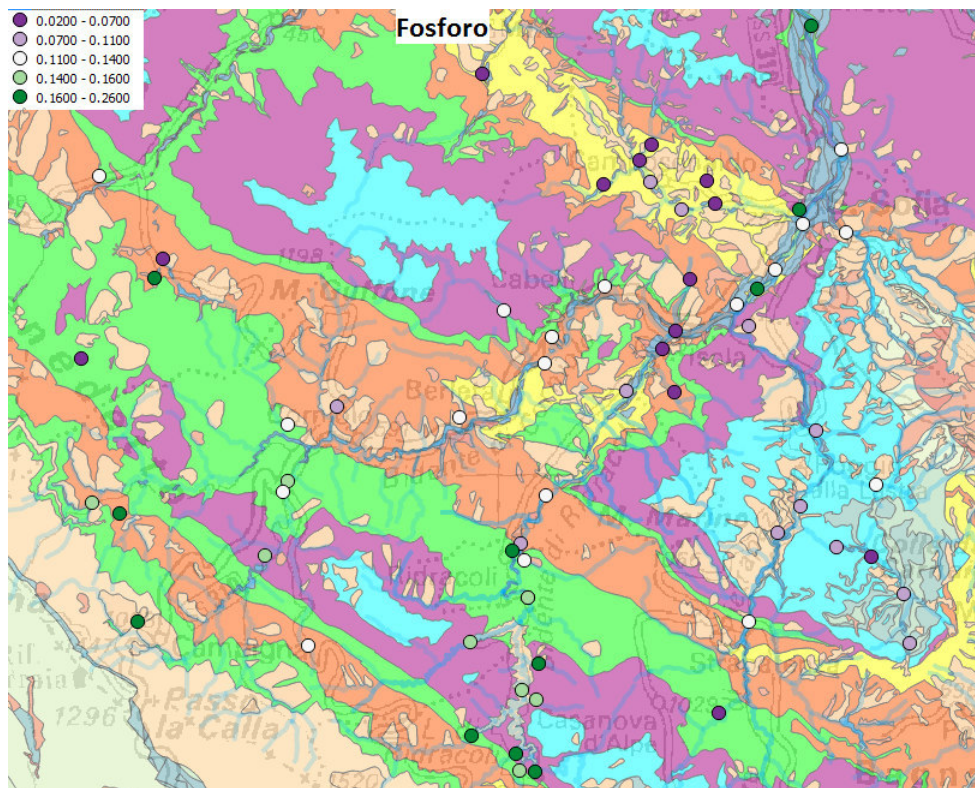


Figura 66: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Potassio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

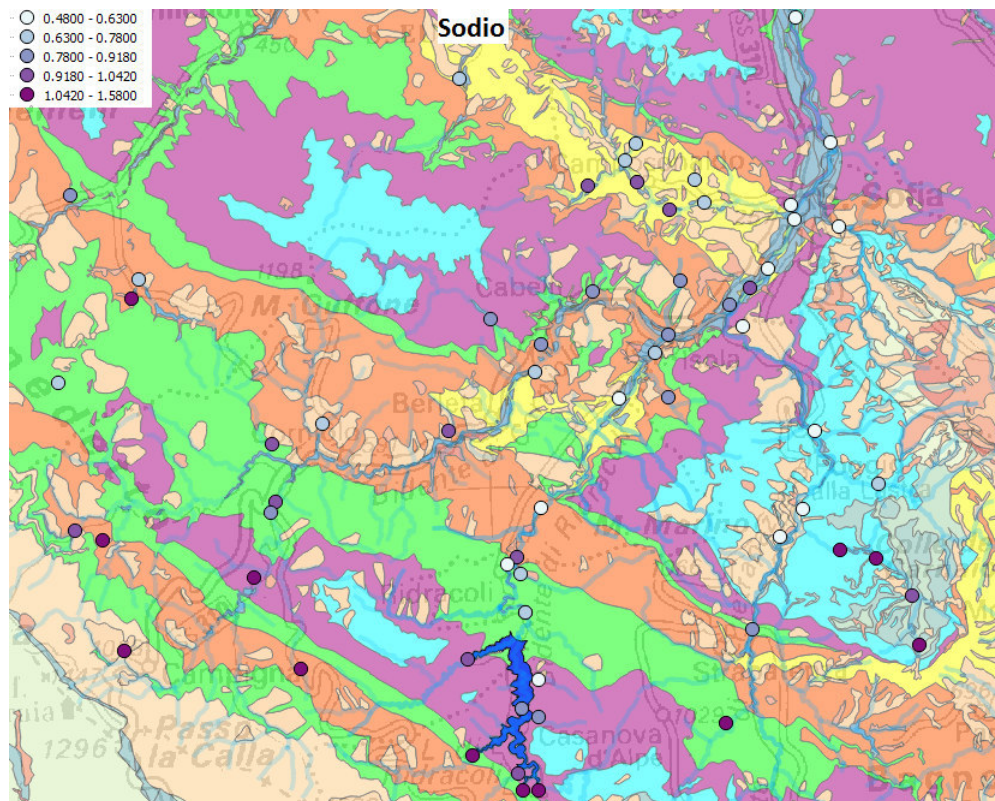


Figura 67: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Sodio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Comportamento inverso è invece riscontrabile per il calcio (Figura 68). Le concentrazioni minori di carbonati si ritrovano a monte, dove il membro di Corniolo presenta una concentrazione bassa di rocce carbonatiche. Si ha un incremento di carbonati verso valle con concentrazioni massime riscontrabili nei punti facenti parte dei membri di Biserno e di Collina, rispettivamente in giallo e azzurro in figura. I punti di confluenza con la diga presentano anch'essi concentrazioni di carbonati minori, legati all'andamento della zona.

Il manganese (Figura 69) correlato al calcio, mostra distribuzione simile.

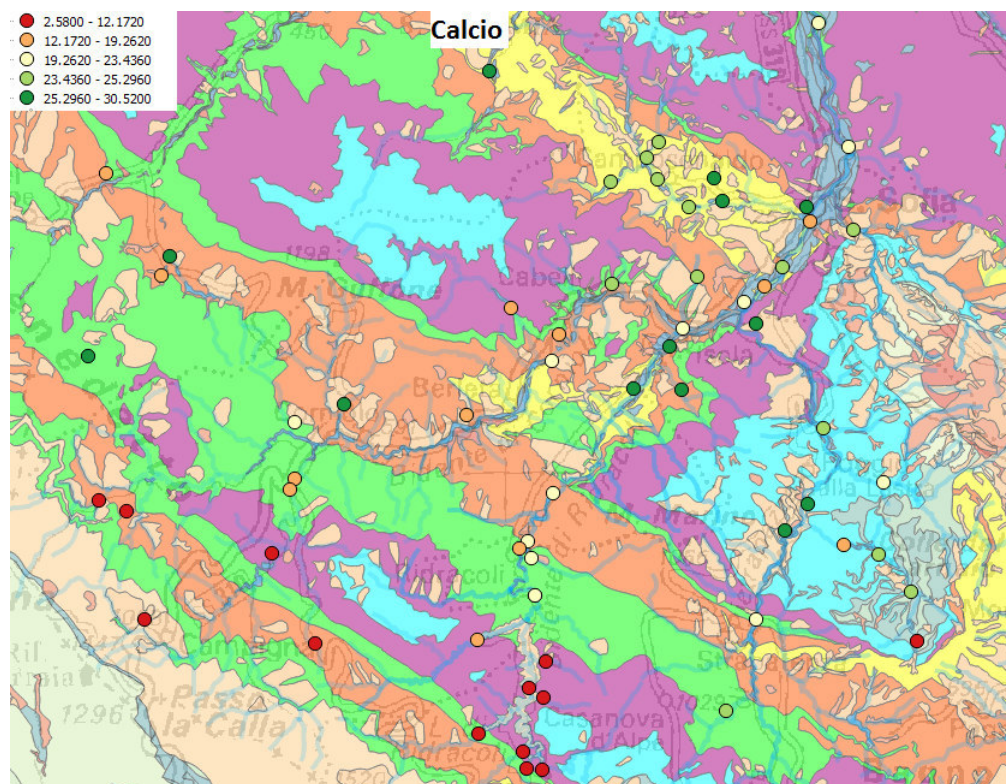


Figura 68: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Calcio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

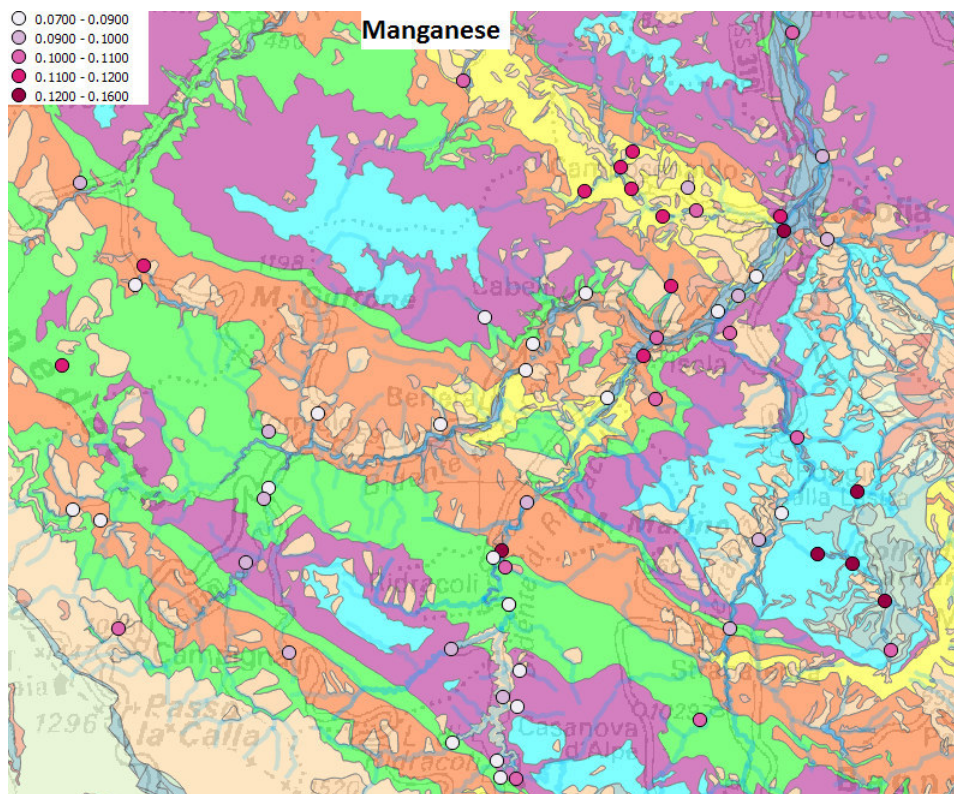


Figura 69: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Manganese. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Per quanto riguarda gli elementi potenzialmente tossici sono stati considerati i dati ricavati con pretrattamento in acqua regia. Tali campioni risultano in numero minore rispetto a quelli analizzati con XRF. È importante osservare il loro comportamento e la loro distribuzione per individuare la presenza di eventuali anomalie. Il loro andamento dipende molto dalla presenza degli elementi maggiori ai quali sono correlati, ma una elevata concentrazione può dipendere anche da fonti antropiche.

Il cromo (Figura 70) accumulandosi in ossidi e argille, segue il comportamento di ferro e alluminio. Le sue concentrazioni diminuiscono infatti andando verso valle, mentre nelle zone a monte risultano più elevate.

La distribuzione del cobalto (Figura 71) è simile a quella del ferro e a metalli

come nichel e cromo. Le concentrazioni minori di cobalto si ritrovano a monte mentre scendendo verso valle le concentrazioni diminuiscono.

Il nichel (Figura 72) essendo correlato ai metalli di cui sopra mostra andamento simile.

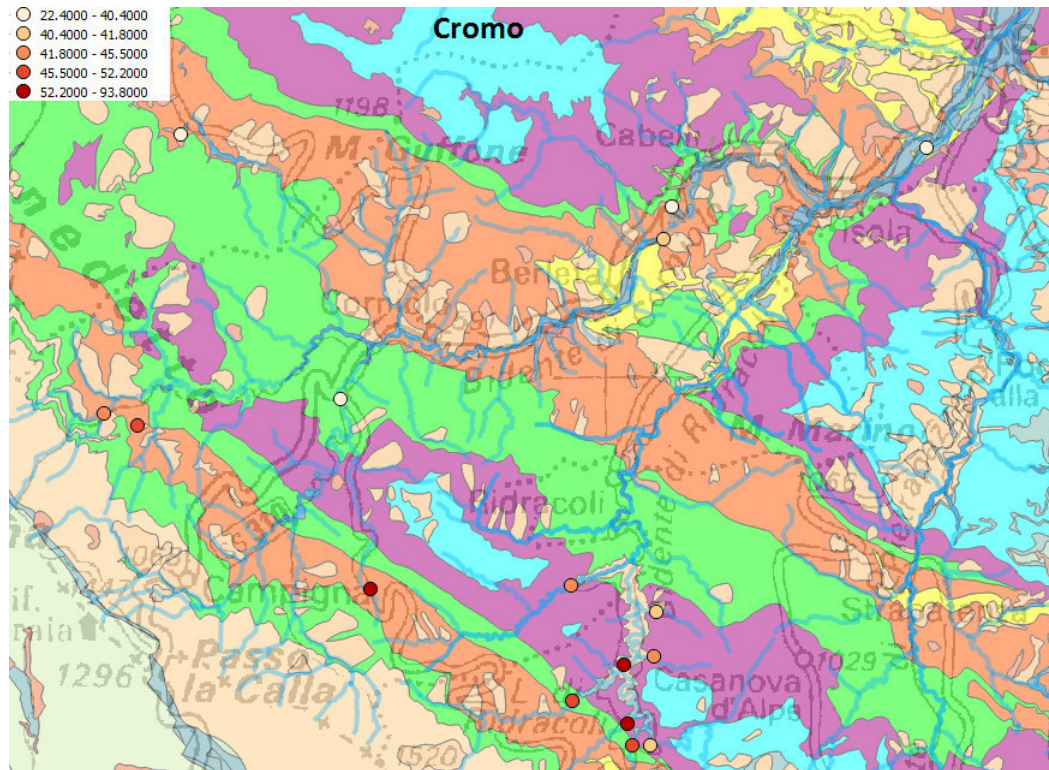


Figura 70: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cromo. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

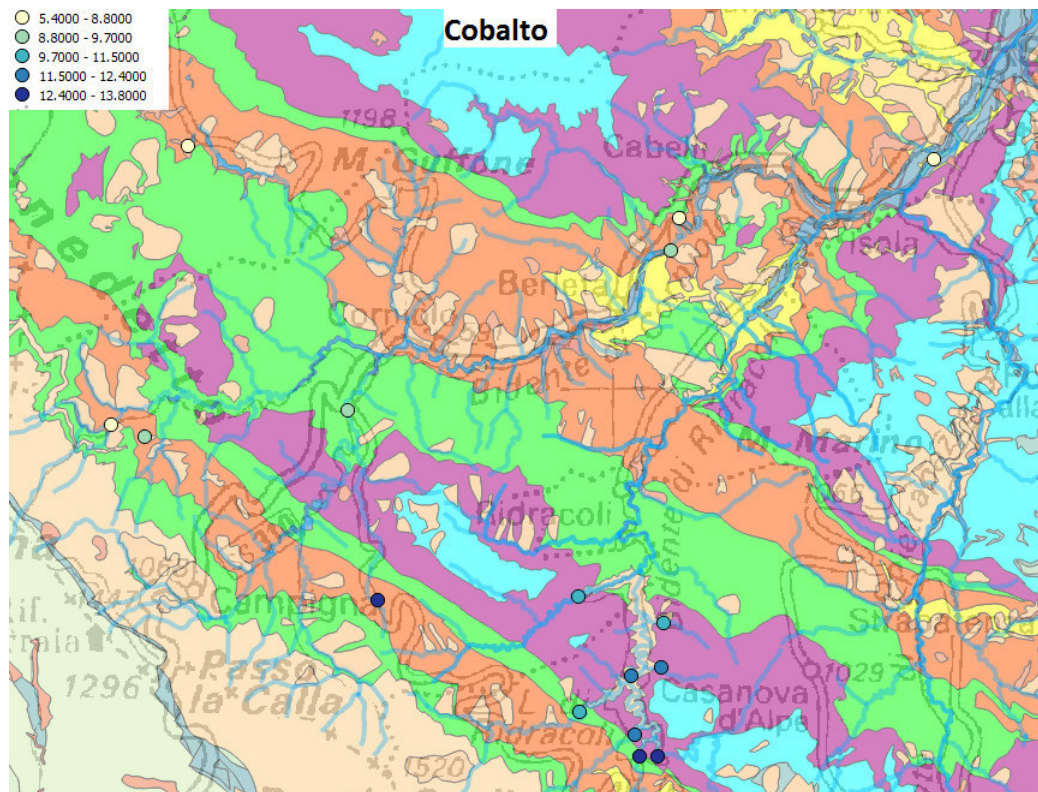


Figura 71: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cobalto. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

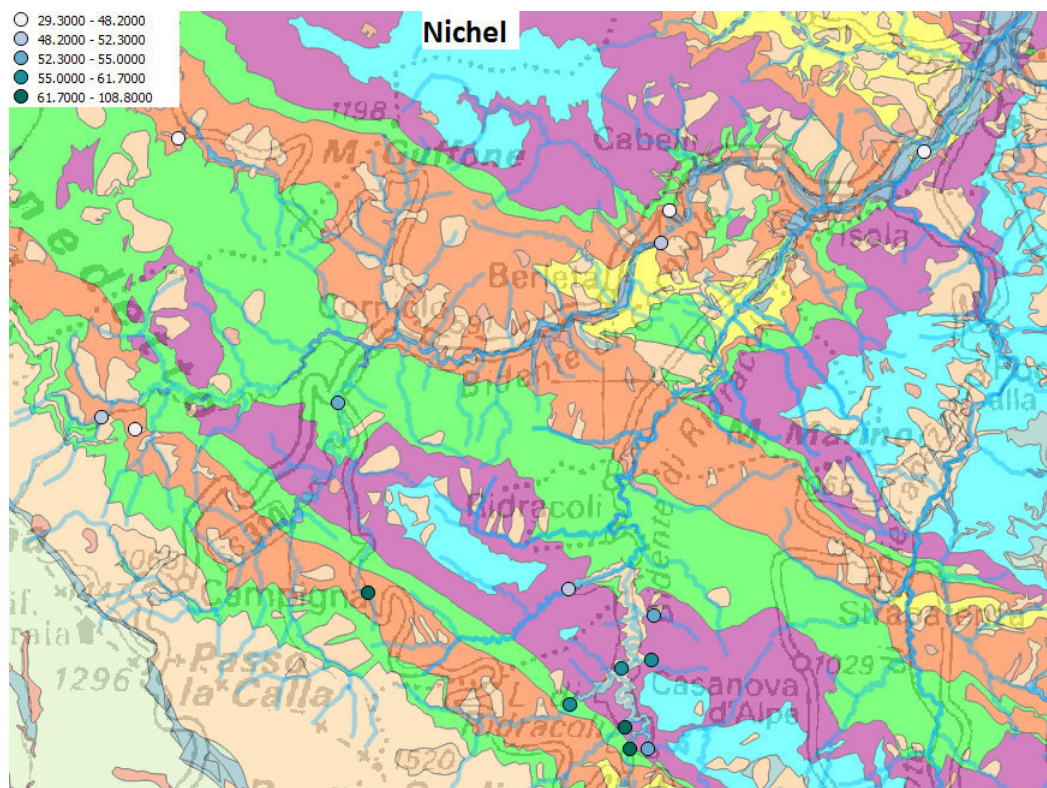


Figura 72: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Nichel. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

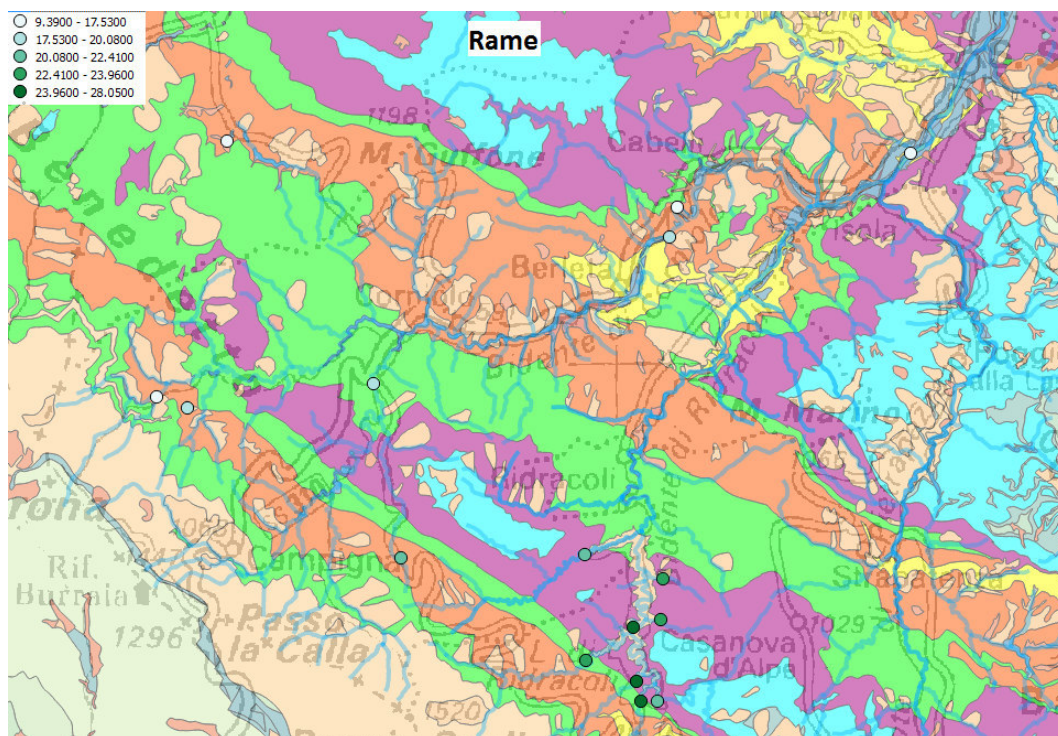


Figura 73: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Rame. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Il rame (Figura 73) presenta concentrazioni variabili spazialmente. I sedimenti degli immissari in diga hanno concentrazioni di Cu più elevate rispetto alle zone circostanti.

Lo zinco (Figura 74) mostra una distribuzione di concentrazione che varia in base alla posizione: esse si presentano alte nei pressi della diga e inferiori verso valle.

L'arsenico (Figura 75), dipendente dalle concentrazioni di ossidi a cui è solitamente si lega, mostra un andamento variabile zonalmente: le concentrazioni sono alte verso monte e si abbassano verso valle.

Il piombo (Figura 76) ha concentrazioni elevate nella zona più a monte, continuando a mantenere però concentrazioni medie nel bacino del Bidente di Celle mentre risulta avere concentrazioni basse presso l'abitato di Santa Sofia.

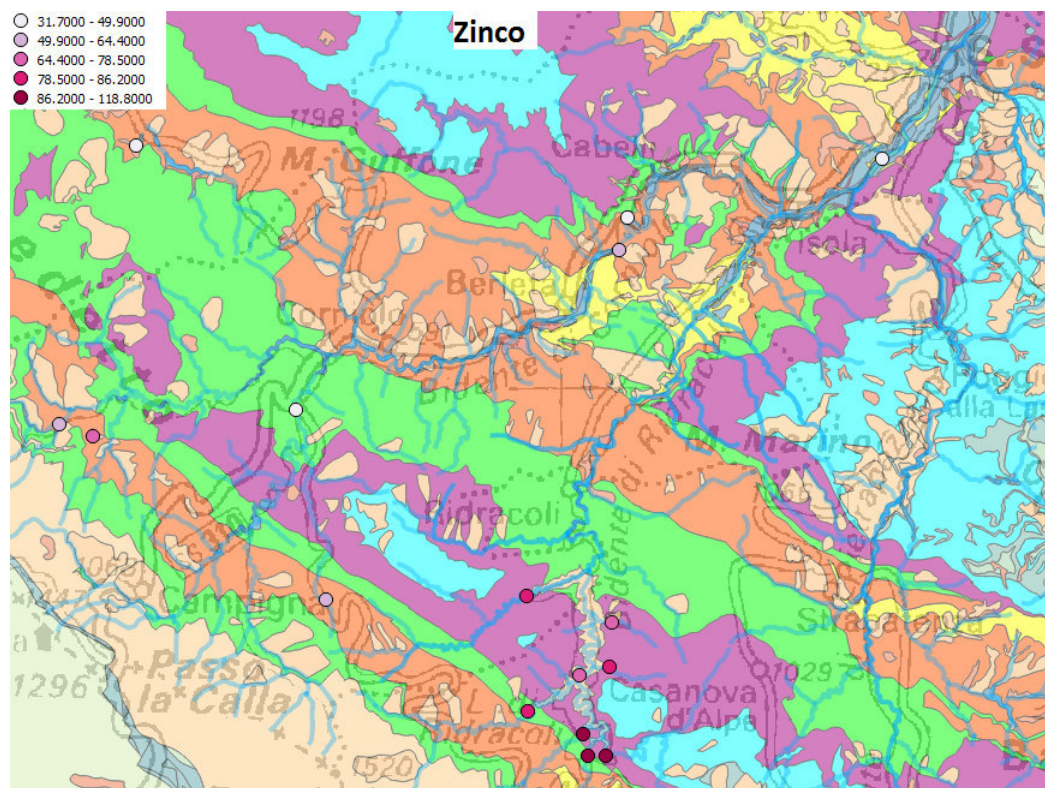


Figura 74: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Zinco. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

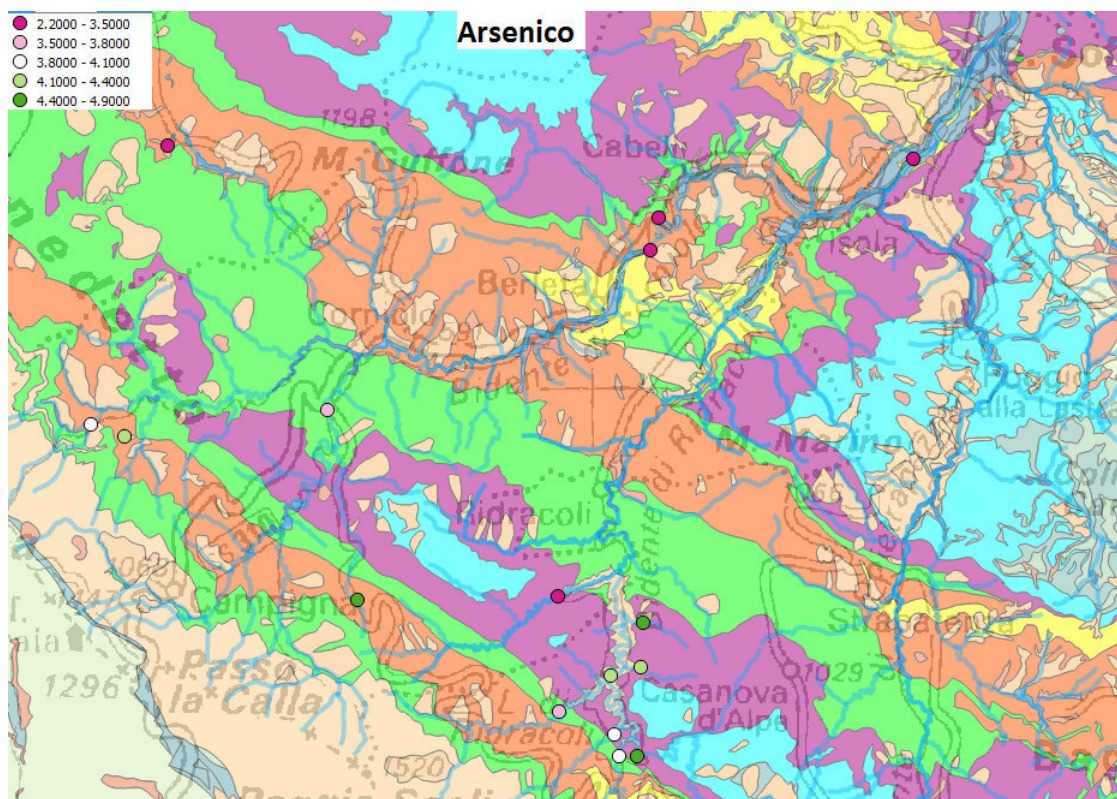


Figura 75: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Aresenico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

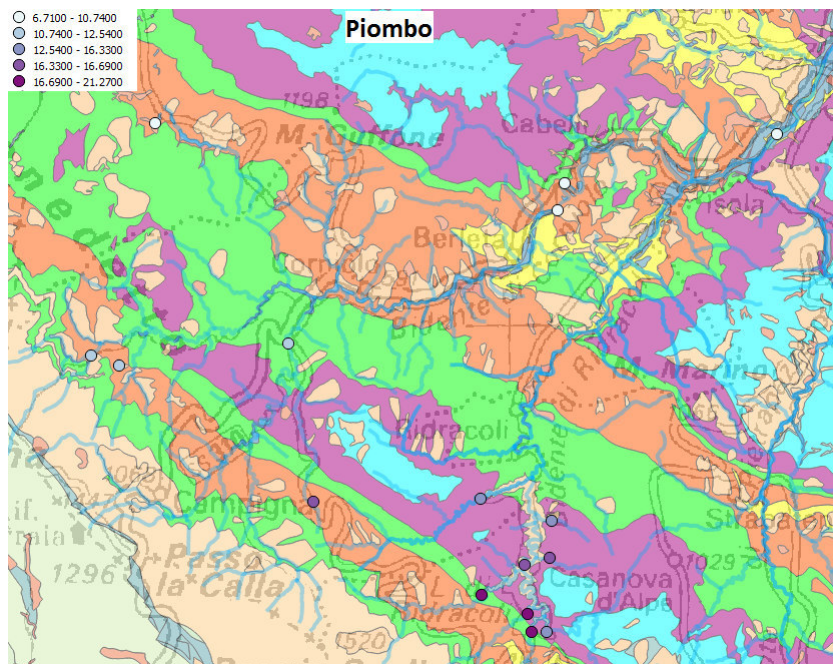


Figura 76: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Piombo. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

L'antimonio (Figura 77) ha una distribuzione di concentrazione elevata a monte che va progressivamente diminuendo verso valle.

Il cadmio (Figura 78) ha concentrazioni variabili in base alla zona. Esse infatti, come quasi per tutti gli altri elementi in tracce, sono elevate a monte per poi diminuire verso valle.

Il mercurio (Figura 79) mostra le concentrazioni maggiori a monte mentre scendendo verso valle le concentrazioni diminuiscono.

Il vanadio (Figura 80) segue l'andamento del ferro a cui è correlato. Mostra infatti comportamenti simili a quelli di ferro e alluminio. Le concentrazioni minori si ritrovano verso valle mentre salendo verso monte le concentrazioni aumentano.

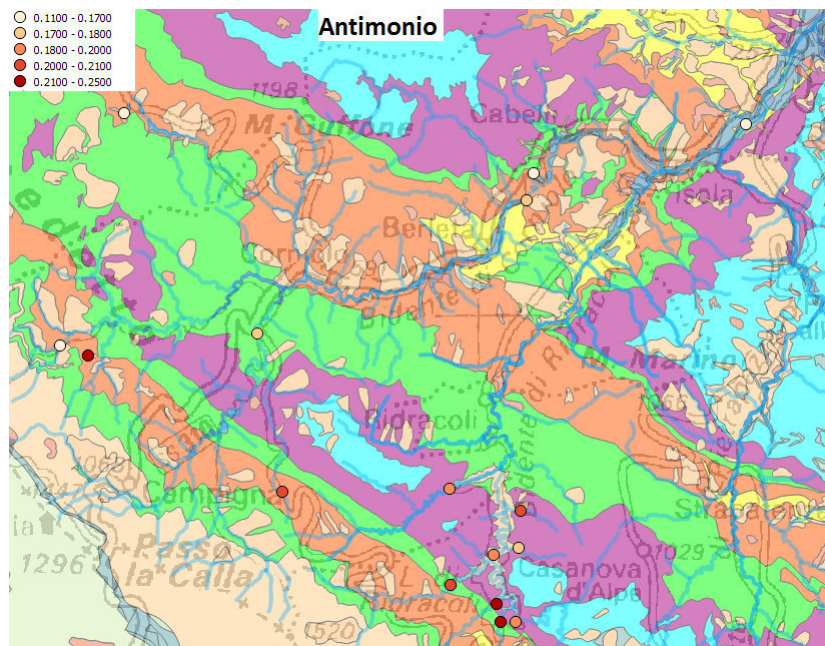


Figura 77: Mappa di distribuzione di concentrazione dei antimonio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

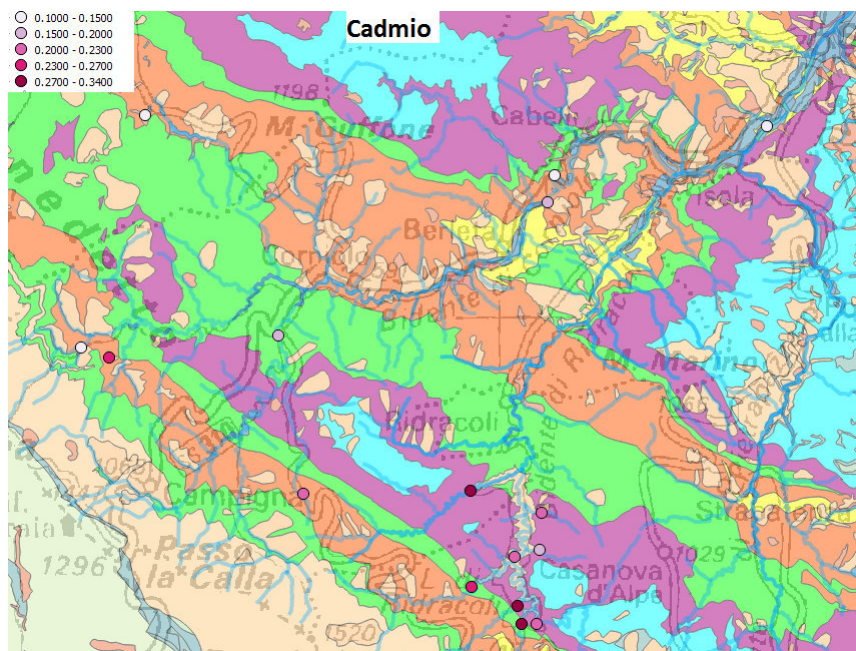


Figura 78: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cadmio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

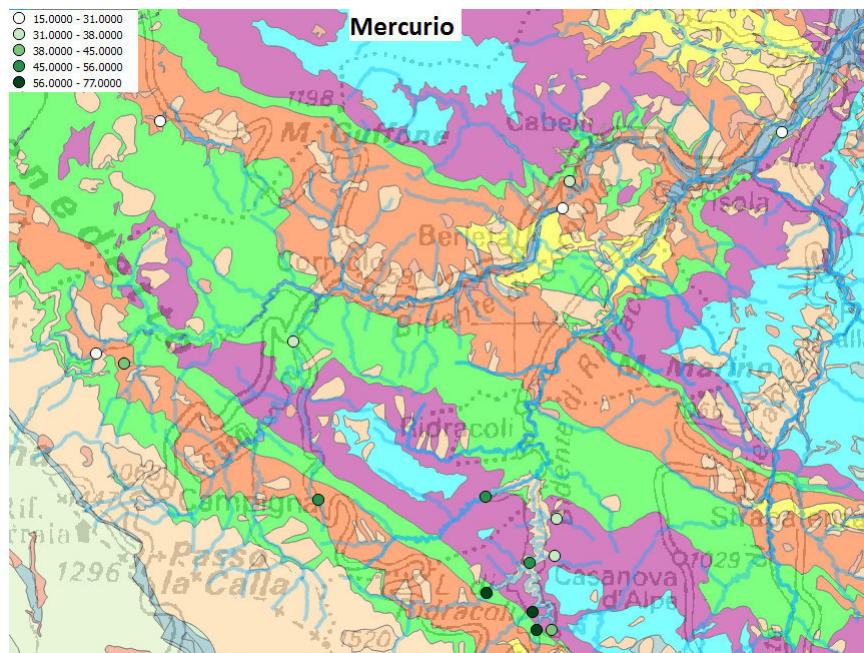


Figura 79: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Mercurio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

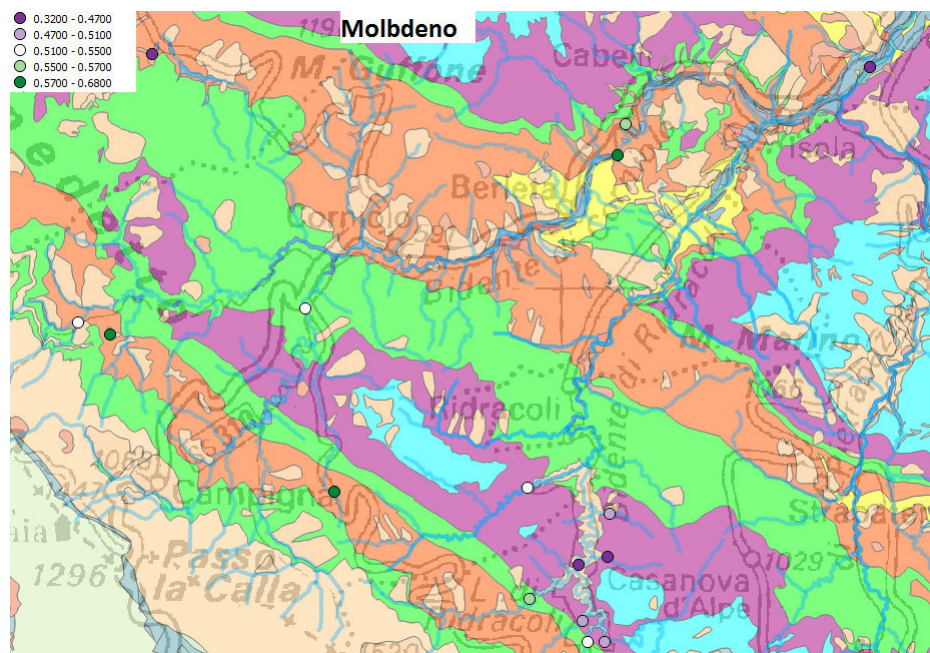


Figura 81: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Molibdeno. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

Il molibdeno (Figura 81) mostra una distribuzione di concentrazioni che varia indipendentemente dalla zona. Si ritrovano concentrazioni elevate in corrispondenza del membro di Corniolo mentre nei pressi del lago le concentrazioni risultano minori.

Lo stronzio (Figura 82) ha un comportamento simile a quello del calcio al quale è correlato. Le concentrazioni più elevate, a differenza di quasi tutti gli altri elementi, si riscontrano verso valle mentre a monte, e nei membri meno carbonatici, si hanno concentrazioni minori.

Lo zolfo (Figura 83) mostra anch'esso concentrazioni dipendenti dal comportamento del calcio. Le concentrazioni maggiori sono individuabili verso valle e nei punti di affluenza al lago di Ridracoli.

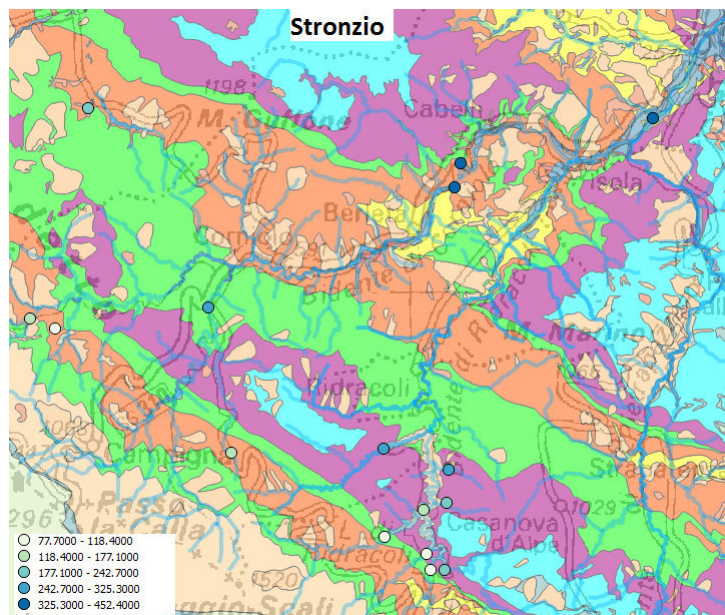


Figura 82: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Stronzio. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

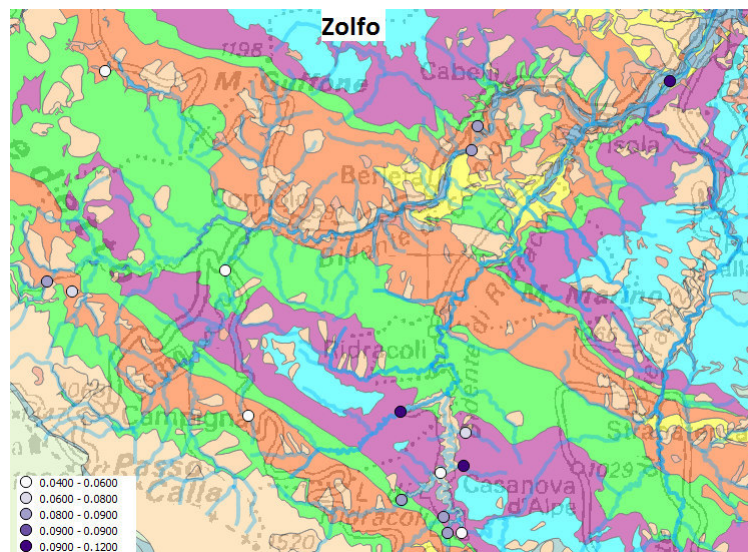


Figura 83: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Zolfo. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno. Il punto interno alla diga rappresenta il valore mediano dei dati analizzati sul lago per effettuare un confronto.

4.4.2 Campioni del lago di Ridracoli

I campioni della diga vengono considerati nel loro insieme per visualizzare la presenza di zone a concentrazione più elevata di particolari elementi e il modo in cui i sedimenti di diga riescano a intrappolare al loro interno anche metalli potenzialmente tossici. Le concentrazioni dei composti all'interno della diga dipendono notevolmente dagli apporti fluviali e, una volta accumulati, i sedimenti possono rimanere all'interno del lago per notevole tempo, non essendoci dinamiche naturali di trasporto che ne implicino uno spostamento. Per effettuare un confronto significativo rispetto anche all'intera zona studiata, per la creazione della mappa si sono considerati anche tutti gli altri campioni facendo però uno zoom grafico sui punti di diga.

La concentrazione di SiO_2 all'interno della diga (figura 84) è elevata e rispecchia la geochimica delle aree circostanti. Il contributo dovuto ai fiumi risulta maggiore rispetto alle concentrazioni interne al lago. Nel punto di confluenza tra i rami del Bidente di Ridracoli e il rio Celluzze si ha un campione ad alto contenu-

to di silicati rispetto ai campioni circostanti, dovuto presumibilmente all'apporto di entrambi i rami.

La mappa relativa all'alluminio (figura 85) mostra concentrazioni elevate e maggiori concentrazioni nei sedimenti di centro lago rispetto a quelli in prossimità delle immissioni. Tale aumento di concentrazioni è dovuto all'aumento di minerali argillosi non presenti invece nelle frazioni più grossolane degli affluenti. I dati riguardanti la granulometria del lago mostrano una maggiore percentuale in silt e argilla rispetto alla tessitura dei punti di confluenza aventi maggiore percentuale di sabbia. Il campione alla confluenza dei due rami mostra anche in questo caso concentrazioni maggiori rispetto alle aree limitrofe. Stessa considerazione può venire fatta per il campione nel ramo del rio Celluzze dove si ha la confluenza con la galleria di gronda che apporta acque e quindi sedimenti dalle aree circostanti.

I sedimenti del lago sono poi caratterizzati da alte concentrazioni di ferro (Figura 86) in tutti i loro punti. I campioni relativi agli affluenti risultano quelli a minore concentrazione, come visibile anche per tutti gli altri composti. Il braccio relativo al rio Celluzze presenta concentrazioni minori rispetto a quelle del ramo principale avente anche profondità molto maggiori.

La concentrazione di potassio (Figura 87) all'interno del lago di Ridracoli è elevata, ben rappresentante le caratteristiche delle zone limitrofe. L'apporto di potassio minore è dato dal rio Celluzze mentre tutti gli altri affluenti apportano al lago concentrazioni elevate di potassio. E' sempre da considerare il campione preso nel punto di ingresso della galleria di gronda in quanto presenta sempre concentrazioni maggiori.

Il fosforo (Figura 88) presenta un andamento variabile all'interno del lago, pur mantenendosi su concentrazioni abbastanza elevate. In questo caso i campioni in prossimità degli immissari hanno un quantitativo di fosforo maggiore rispetto a quello dei campioni di centro lago.

I sedimenti di diga hanno una concentrazione di titanio elevata in tutta la sua estensione (Figura 89). Le concentrazioni minori si ritrovano nei campioni di riva dove il continuo apporto e le dinamiche fluviali ne limitano la deposizione. Internamente al lago i punti più limitrofi allo sbarramento artificiale, aventi percentuali di materia organica e di carbonati elevate, presentano quantitativi minori di titanio rispetto alle zone circostanti. L'apporto del rio Celluzze risulta anche in questo caso minore rispetto a quello degli altri fossi; nel ramo del rio Celluzze la concentrazione risulta infatti minore a parte nel punto di confluenza della galleria

di gronda.

La concentrazione di Mg (Figura 90) si mantiene alta in tutta la diga, con punti a minore concentrazione relativi alle zone di riva. L'apporto fluviale viene quindi portato all'interno dei sedimenti del lago e deposto nelle frazioni più fini.

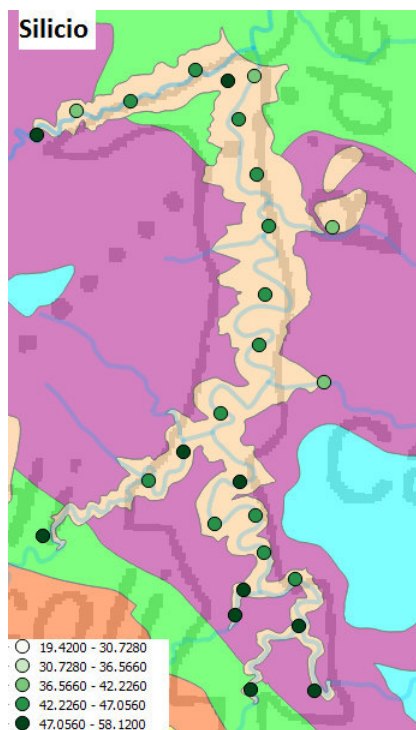


Figura 84: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Silicio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

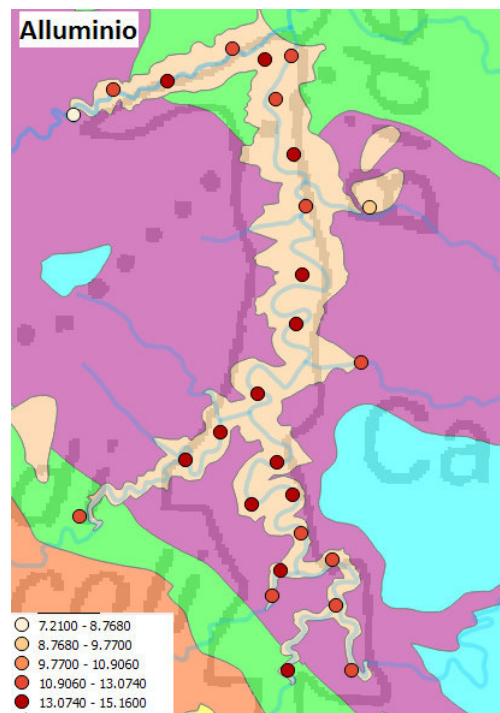


Figura 85: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Alluminio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

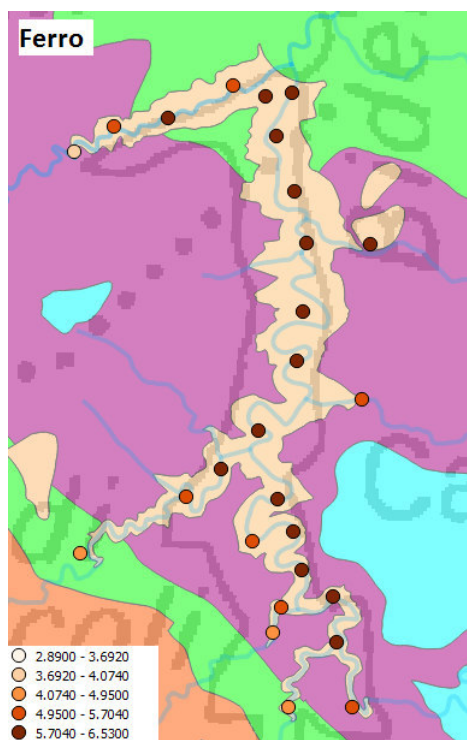


Figura 86: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Ferro riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

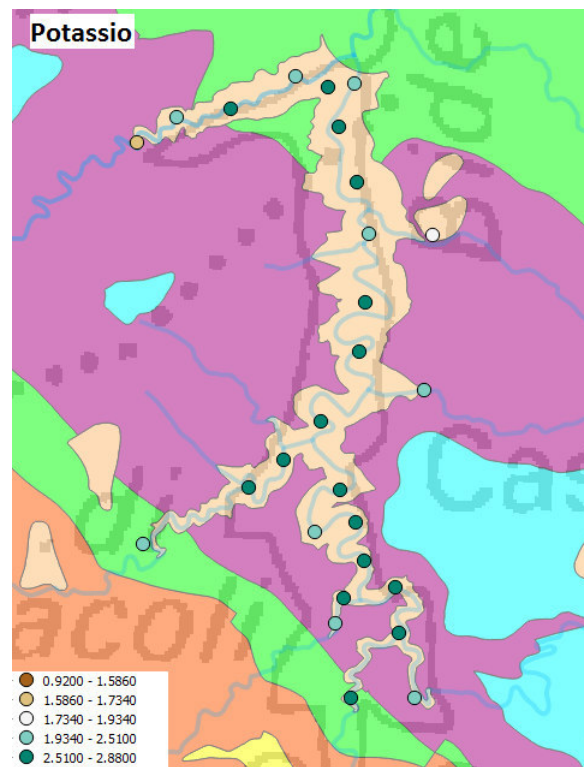


Figura 87: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Potassio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

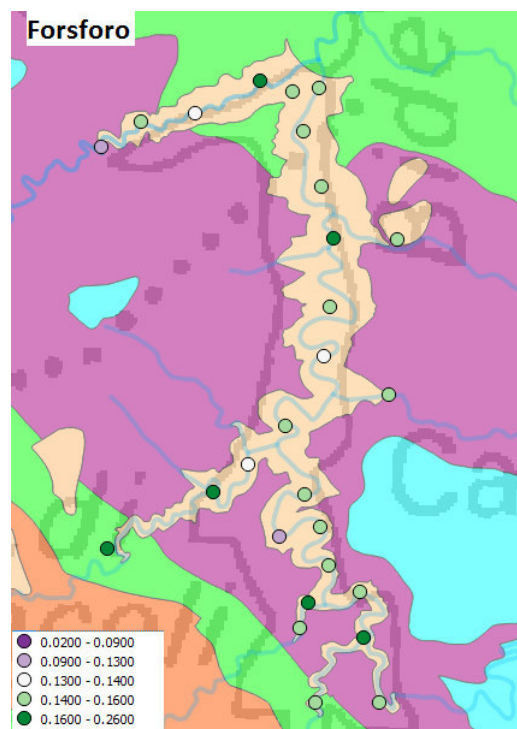


Figura 88: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Fosforo riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

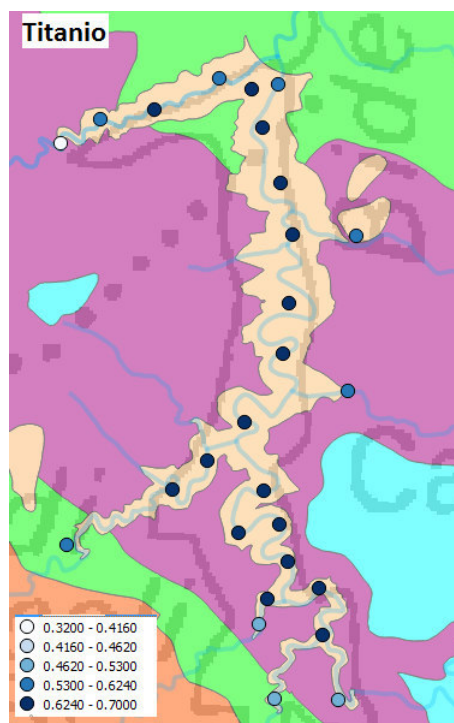


Figura 89: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Titanio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

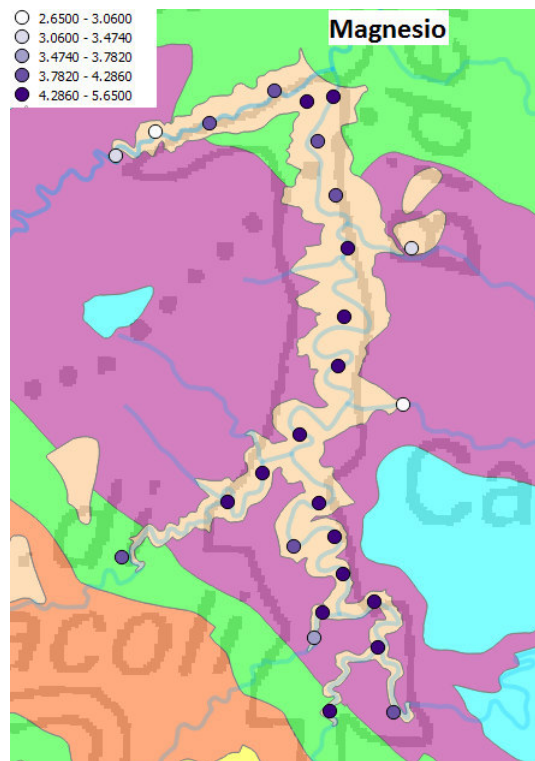


Figura 90: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Magnesio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniole, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

La diga presenta una concentrazione di manganese (figura 91) relativamente bassa rispetto a quella degli altri elementi, rispondente però all'andamento delle zone alte della vallata del Bidente. Si riscontra un punto ad alta concentrazione di Mn in corrispondenza dell'entrata nel lago delle acque proveniente dagli altri bacini e li convogliate per mezzo della galleria di gronda.

Le concentrazioni di calcio (Figura 92) risultano minori rispetto alle aree più a valle, come precedentemente dimostrato, in base anche alle caratteristiche geologiche della zona. L'apporto maggiore di CaO deriva dal rio Celluzze e dai punti di confluenza con i fossi 'Fossone', 'Fontanone' e fosso del Molino, localizzati nel membro di Galeata caratterizzato di areniti carbonatiche. Il rio Ammanatoia, il fosso degli Altari e il fosso della Lama hanno una geochimica guidata dai contributi dei fiumi provenienti da zone aventi concentrazione di carbonati minori

rispetto a quelle più a valle. Le concentrazioni di carbonati aumentano all'aumentare della profondità e con l'allontanamento dalle rive. Il campione nei pressi della confluenza tra i due rami di diga presenta concentrazioni minori rispetto a quelli adiacenti.. Tale punto era anche contraddistinto da concentrazioni di silicati elevate, da una LOI e una percentuale di carbonio organico minore rispetto alle zone limitrofe e da una tessitura caratterizzata da una prevalenza di sabbia.

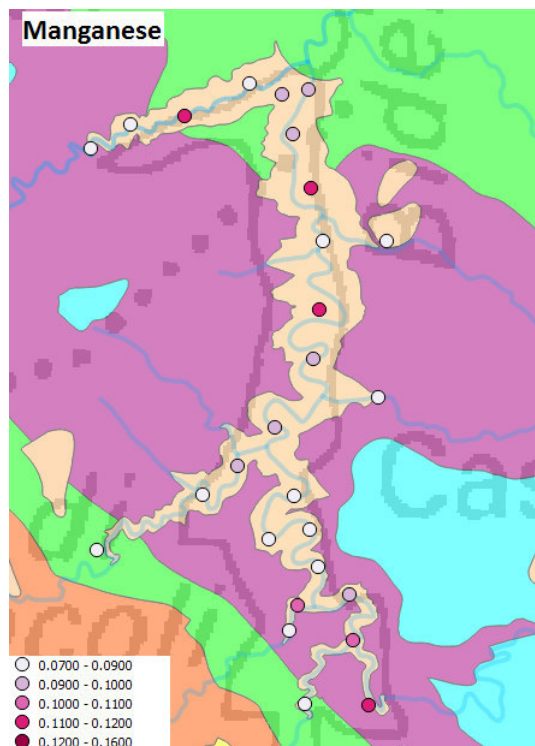


Figura 91: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Manganese riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniola, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

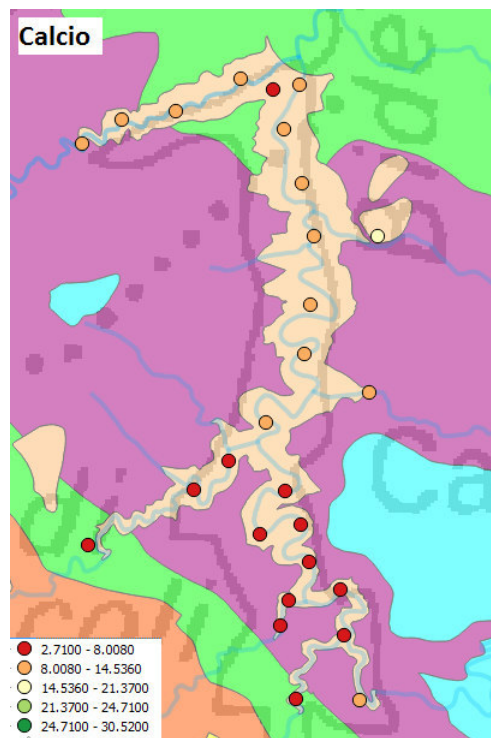


Figura 92: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Calcio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

I metalli potenzialmente tossici hanno comportamenti simili ai composti con i quali si legano chimicamente. La distribuzione vede solitamente una maggiore concentrazione all'interno del lago rispetto ai punti di affluenza e una differenza, seppur minima, tra le concentrazioni relative al ramo del rio Celluzze quelle del braccio del Bidente di Ridracoli. Il braccio principale, avente maggiore profondità e una maggior percentuale di granulometria fine, presenta contenuti di metalli maggiori in grado appunto di essere adsorbiti delle particelle fini di sedimento.



Figura 93: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Arsenico riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniola, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

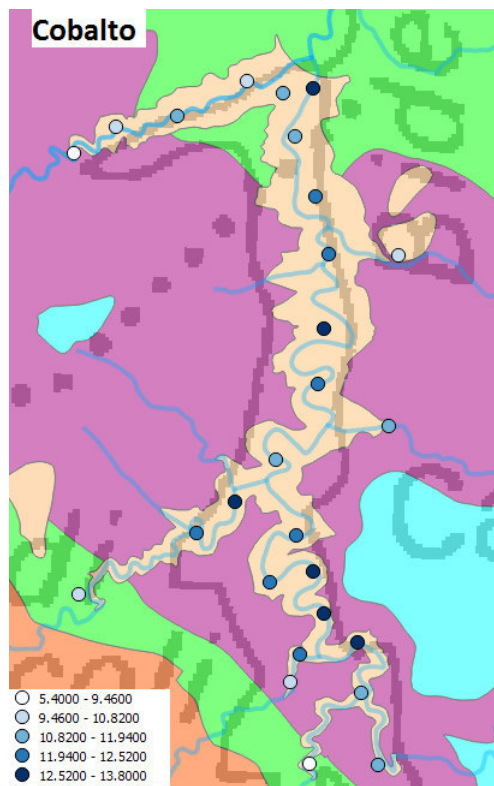


Figura 94: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cobalto riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

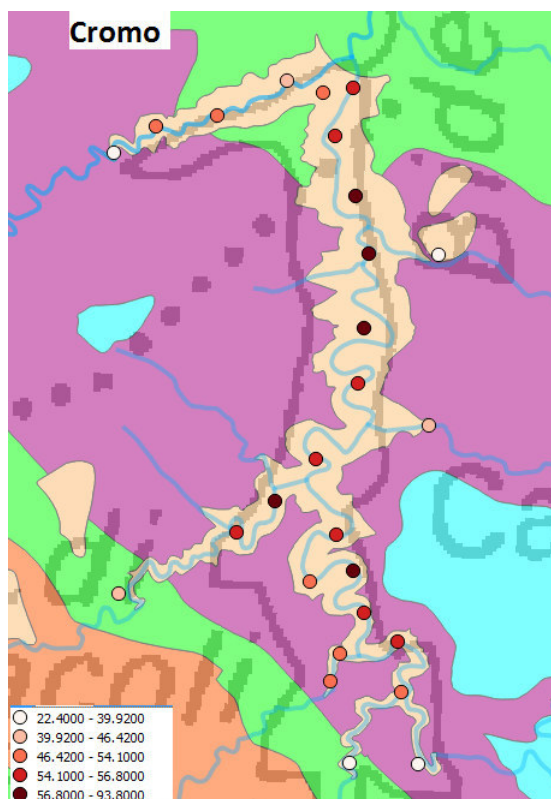


Figura 95: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cromo riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

L'arsenico (Figura 93) mostra concentrazioni più elevate nel ramo principale del lago mentre le concentrazioni minori si ritrovano nei punti di affluenza.

L'andamento del cobalto (Figura 94) è simile a quella degli elementi ai quali è correlato. Le concentrazioni maggiori si ritrovano all'interno del ramo del Bidente di Ridracoli. Nel ramo del rio Celluzze si ha un incremento di concentrazione in corrispondenza del punto di intersezione con la galleria di gronda. Un punto particolare con elevate concentrazioni, come anche per altri elementi, è quello limitrofo allo sbarramento artificiale.

Il cromo (Figura 95) ha un andamento simile a quello del ferro al quale è correlato. Le concentrazioni relative ai punti di affluenza sono minori rispetto a quelle che si ritrovano all'interno dell'invaso dovuto a un maggiore immagazzinamento.

Si riscontra una maggiore concentrazione per i punti relativi al ramo del Bidente di Ridracoli rispetto a quello del rio Celluzze dovuti a una maggiore profondità e a un maggiore percentuale di particelle fini.

Il rame (Figura 96) mostra concentrazioni basse nei pressi dei punti di riva. Le concentrazioni maggiori si riscontrano all'interno dell'invaso soprattutto nel ramo principale. Il punto campionato nei pressi dello sbarramento artificiale evidenzia una concentrazione più elevata rispetto ai punti limitrofi.

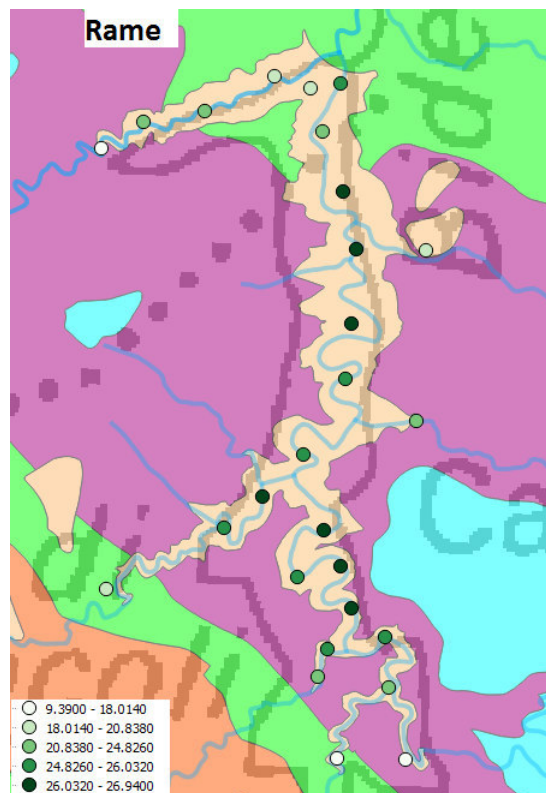


Figura 96: Mappa di distribuzione di concentrazione del Rame riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

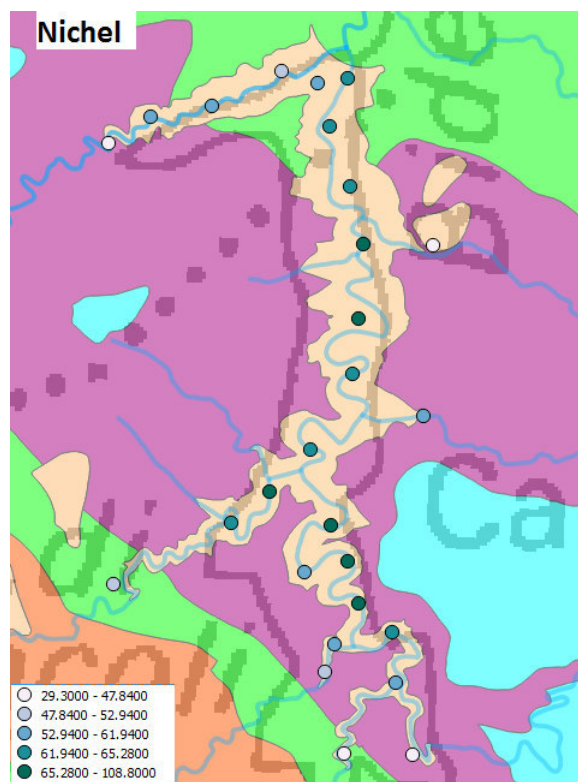


Figura 97: Mappa di distribuzione di concentrazione del Nichel riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.



Figura 98: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Piombo riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

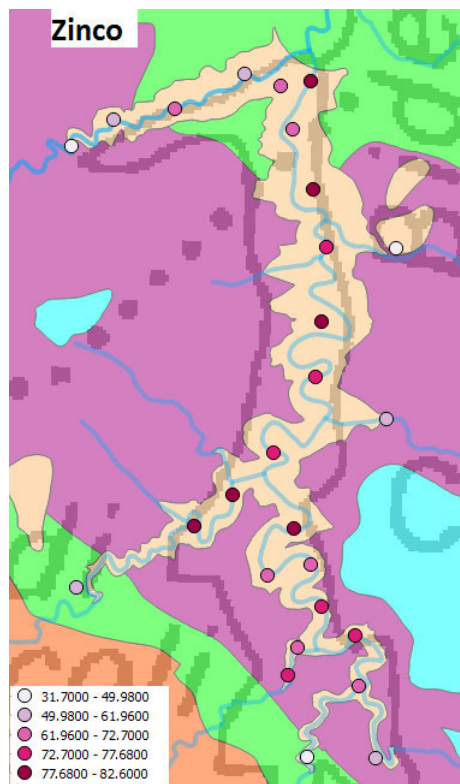


Figura 99: Mappa di distribuzione di concentrazione dello Zinco riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina e in giallo il membro di Biserno.

L'andamento del nichel (Figura 97) ha andamento simile a quello dei metalli ai quali è correlato, come ad esempio il ferro, con concentrazioni elevate all'interno dell'invaso e minore nei pressi dei punti di immissione.

Il piombo (Figura 98) mostra una distribuzione di concentrazione simili agli altri metalli: concentrazioni più elevate all'interno dell'invaso e minori nei pressi dei punti di confluenza.

Lo zinco (Figura 99) ha concentrazioni elevate all'interno del lago di ridracoli mentre mostra concentrazioni minori nei punti di riva. Il ramo del rio Celluzze risulta a concentrazioni minori rispetto al ramo principale. Come per altri elementi, il punto in corrispondenza dello sbarramento artificiale, mostra concentrazioni elevate dovute a un maggiore accumulo.

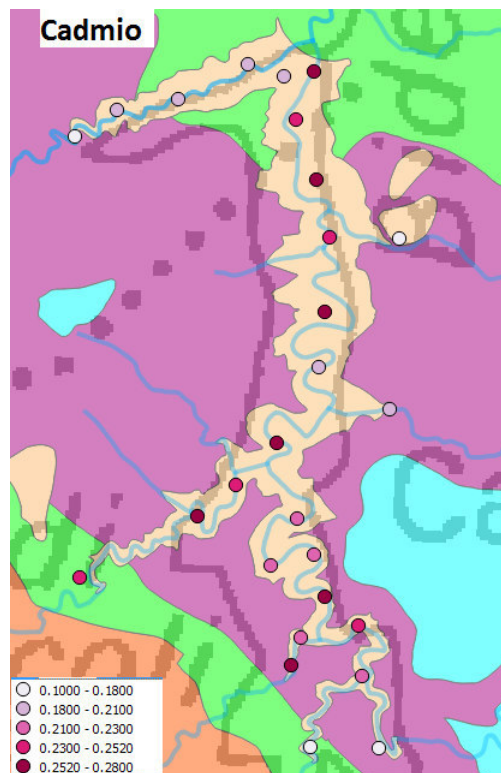


Figura 100: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Cadmio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

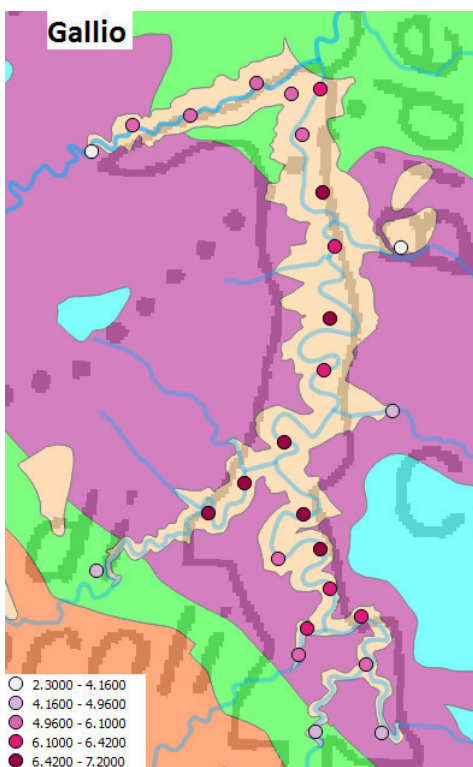


Figura 101: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Gallio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

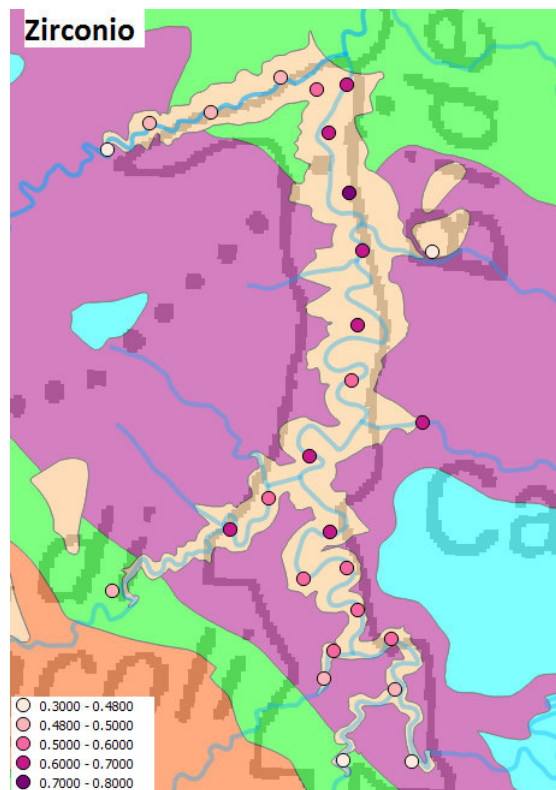


Figura 102: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Zirconio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.



Figura 103: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Molibdeno riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

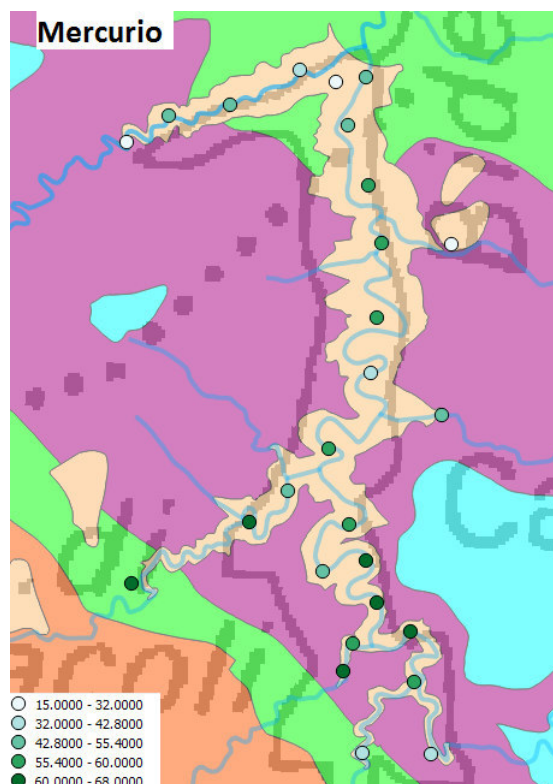


Figura 104: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Mercurio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

La distribuzione di concentrazione del cadmio (Figura 100) mostra un quantitativo maggiore dell'elemento nel ramo del Bidente di Ridracoli mentre concentrazioni minori nel ramo del rio Celluzze dovuto a minori apporti.

Il gallio (Figura 101) ha andamento simile agli altri metalli: le concentrazioni minori si ritrovano in corrispondenza degli affluenti mentre le concentrazioni maggiori sono all'interno dell'invaso.

Lo zirconio (Figura 102) mostra concentrazioni più elevate in corrispondenza del ramo maggiore del lago e concentrazioni minori nei punti prossimi alla riva.

Il molibdeno (Figura 103) ha concentrazioni basse all'interno dell'invaso mentre le concentrazioni maggiori sono riscontrabili nei punti di immissione e nei punti limitrofi alle rive. Il punto nei pressi dello sbarramento artificiale mostra

concentrazioni più elevate rispetto a quelli limitrofi.

Il mercurio (Figura 104) evidenzia le maggiori concentrazioni in corrispondenza del ramo del Bidente di Ridracoli e vanno progressivamente diminuendo raggiungendo lo sbarramento.

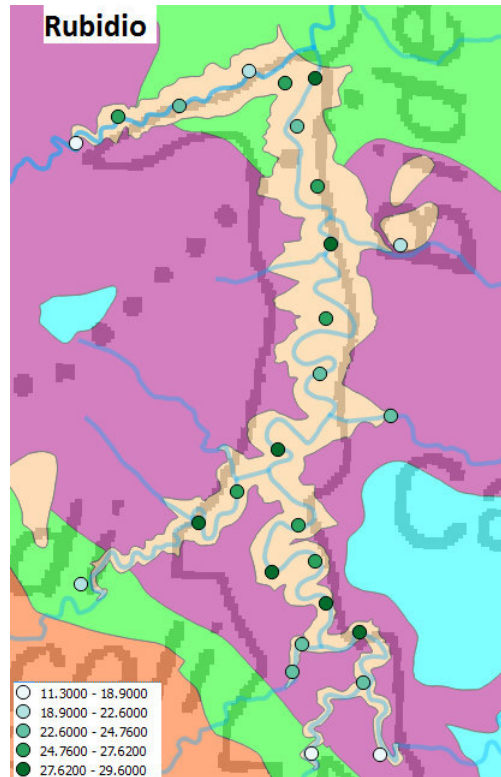


Figura 105: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Rubidio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

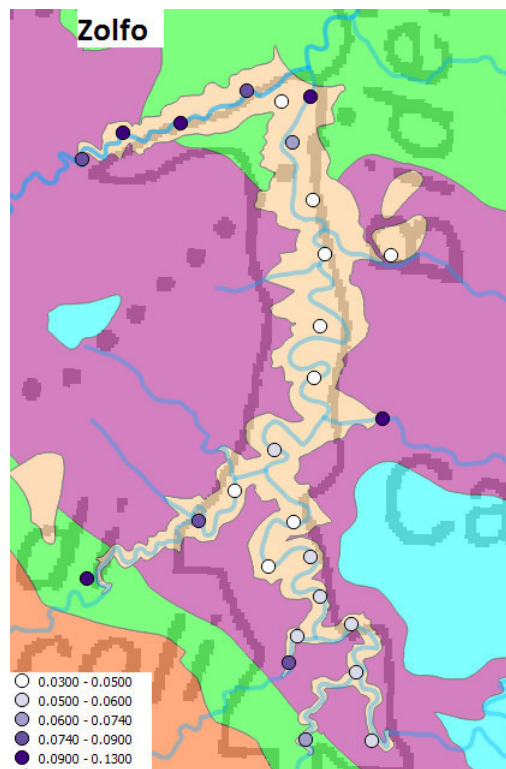


Figura 106: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Zolfo riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

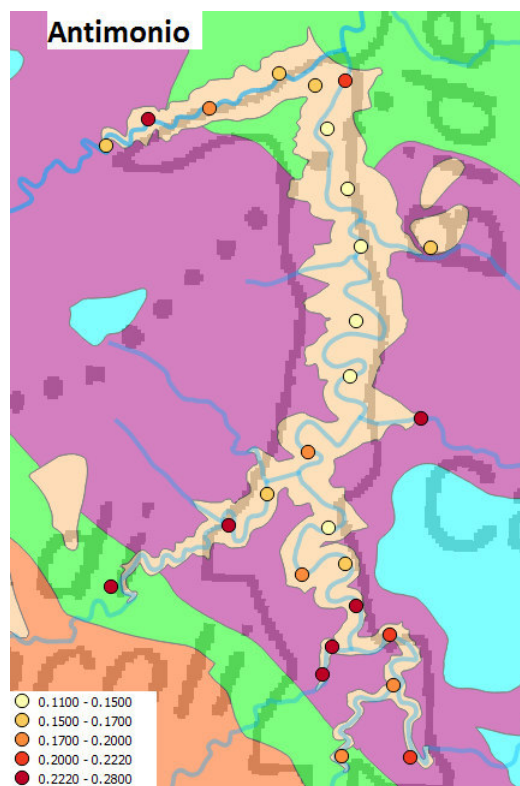


Figura 107: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Antimonio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

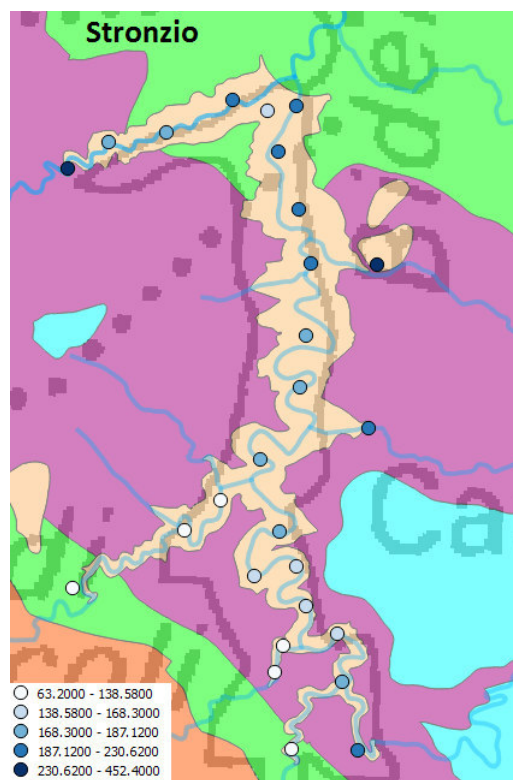


Figura 108: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Stronzio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

Il rubidio (Figura 105) mostra le concentrazioni più elevate all'interno del corpo di diga mentre, nei punti di affluenza, si hanno concentrazioni minori.

Lo zolfo (Figura 106) ha un andamento correlato a quello del calcio e evidenzia concentrazioni basse all'interno del ramo principale di diga e elevate nei punti relativi agli affluenti. Il rio Celluzze ha concentrazioni alte soprattutto in corrispondenza del punto di confluenza con la galleria di gronda. Il punto adiacente allo sbarramento mostra un'alta concentrazione rispetto ai punti limitrofi, data da un maggiore immagazzinamento.

L'antimonio (Figura 107) mostra concentrazioni maggiori nel ramo del rio Celluzze mentre nei punti a profondità maggiore del ramo principale le concentrazioni sono meno elevate. Le concentrazioni maggiori si riscontrano in corrispondenza

dei punti di riva.

Lo stronzio (Figura 108) ha andamento che va progressivamente ad aumentare dai punti di riva alle zone più profonde. Il ramo del rio Celluzze mostra concentrazioni elevate soprattutto nel punto di affluenza. Il punto di intersezione tra i due rami risulta a concentrazione minore rispetto ai punti circostanti.

Il vanadio (Figura 109) mostra un andamento correlato a quello degli elementi maggiori come ferro e alluminio. Le concentrazioni maggiori si riscontrano all'interno dell'invaso, in particolare nel ramo del Bidente di Ridracoli; i punti di riva mostrano invece concentrazioni meno elevate.

L'ittrio (Figura 110) ha una distribuzione di concentrazione simile a quella degli altri metalli in traccia, con concentrazioni maggiori all'interno del lago di Ridracoli e concentrazioni minori nei punti di affluenza. Il ramo del rio Celluzze ha concentrazioni meno elevate del ramo maggiore.

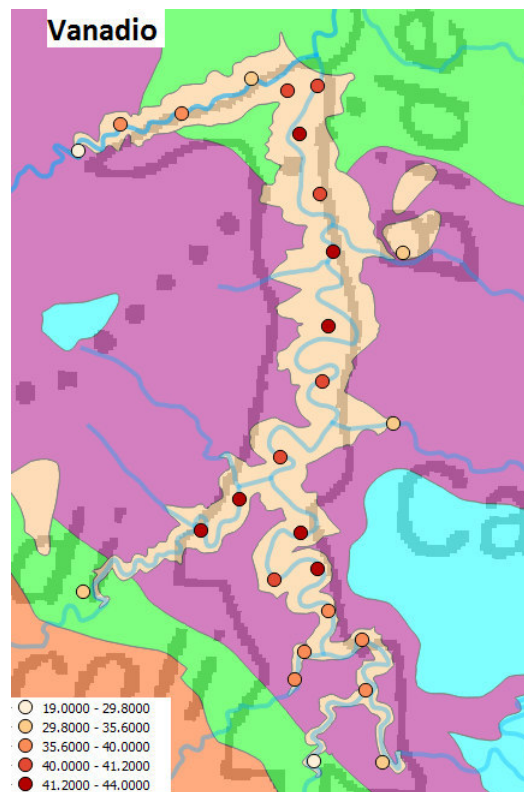


Figura 109: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Vanadio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

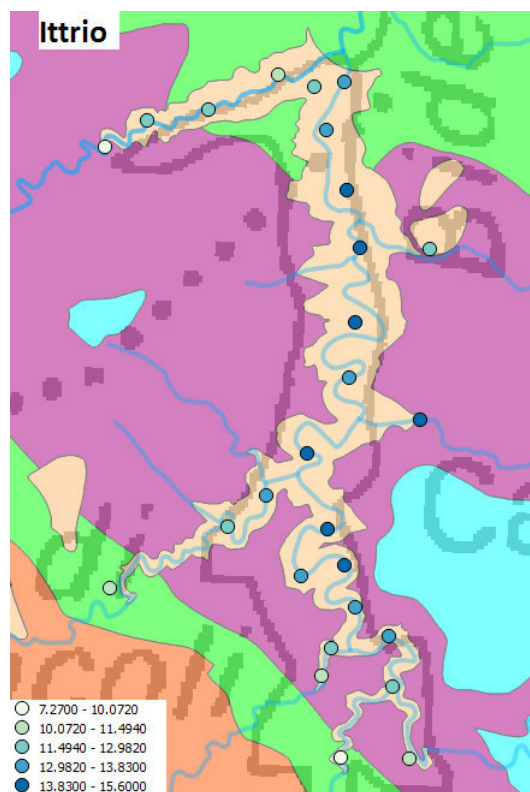


Figura 110: Mappa di distribuzione di concentrazione dei Ittrio riguardante la diga nello specifico. Le differenti classi di concentrazioni mostrate dai punti per mezzo di colorazioni differenti sono state calcolate attraverso i quartili tenendo conto della totalità dei campioni analizzati. Nella figura è presente lo shapefile relativo alle unità geologiche della zona: in verde il membro di Premilcuore, in rosso il membro di Corniolo, in viola il membro di Galeata, in azzurro il membro di Collina.

5 Conclusioni

Lo studio effettuato ha, nel suo insieme, permesso di conoscere la composizione dei sedimenti della zona relativa al bacino del Bidente e in particolare del lago di Ridracoli e di determinare la distribuzione dei principali elementi chimici riuscendo a ottenere una caratterizzazione geochemica dell'area. Si è potuto determinare il comportamento dei vari elementi in tracce nei confronti degli elementi maggiori, delle caratteristiche tessiturali e della geologia della zona per individuare la presenza di eventuali punti di anomalia o inquinamento.

Si è osservato come la composizione dei sedimenti fosse direttamente influenzata dalla matrici geologiche e litologiche caratterizzanti l'area di studio. La zona, appartenente alla Formazione Marnoso-Arenacea, ha contraddistinto profondamente il comportamento dei sedimenti ricchi perciò di minerali argillosi e di carbonati. Attraverso le analisi statistiche si sono potute osservare le distribuzioni dei singoli elementi determinando, per mezzo di box-plot e analisi di normalità, campioni che presentavano comportamenti distinti rispetto alla totalità. Non si sono in questo caso trovati outliers tali da ritenere anomali certi valori. Effettuando una determinazione degli elementi sia attraverso spettrofotometria a raggi X che attraverso analisi con pretrattamento in acqua regia e seguente lettura all'ICP-MS, si sono potute confrontare i due diversi tipi di analisi. Si è osservato che le concentrazioni dei vari elementi, seppur differenti per quantità, non mostrassero però differenze a livello qualitativo e che quindi la distribuzione fosse la medesima. Le analisi di correlazioni, effettuate sull'intero dataset al quale erano stati aggiunti campioni precedente analizzati all'XRF di punti della medesima zona, hanno evidenziato un'alta correlazione di quasi tutti gli elementi con l'alluminio e quindi con le matrici argillose. La maggior parte degli elementi segue infatti il comportamento dei minerali argillosi ai quali è legato e degli ossidi di ferro e di manganese. Le concentrazioni elevate di ferro e dei suoi ossidi permette di spiegare il comportamento e la mobilità di molti elementi in base alla sua capacità di adsorbimento. Le zone caratterizzate infatti da una più elevata concentrazione di ferro, come visibile dalle mappe geochemiche, mostrano elevate concentrazioni anche dei metalli a lui correlati come Cu, Ni, Cr, Co, V, Pb e Y e quindi una possibile liberazione laddove avvenisse un passaggio di stato. Le analisi granulometriche hanno permesso di osservare come la composizione granulometrica andasse a influenzare l'assorbimento dei metalli all'interno dei sedimenti. I campioni interessati infatti

da una percentuale granulometrica prevalentemente fine, in grado di adsorbire un elevato quantitativo di elementi in relazione all'alta superficie specifica, erano caratterizzati da concentrazioni maggiori di metalli potenzialmente tossici rispetto ai sedimenti avente granulometria prevalentemente sabbiosa. Ciò è stato riscontrato all'interno della diga composta prevalentemente da una matrice siltosa rispetto ai campioni relativi agli affluenti. Le analisi al CHN e sulla LOI hanno permesso di determinare il contenuto di materia organica, di carbonio organico e di carbonati e la loro distribuzione. Si è evidenziato come queste composizioni avessero un andamento di distribuzione simile tra loro e legato anche alla distribuzione del calcio e alla granulometria. Per quanto riguarda i metalli potenzialmente tossici, per i dati ottenuti attraverso le analisi con acqua regia, si sono calcolati i valori di fondo attraverso 4 differenti metodi in modo da determinare il tenore di fondo naturale presente nella zona e valutare la presenza di campioni anomali. Tali concentrazioni sono poi state confrontate con le soglie normative italiane, europee e internazionali evidenziando come non vi fossero superamenti di tali soglie limite. Gli unici superamenti sono imputabili agli elementi Cr, Ni e Cd non però dovuti a particolari anomalie o inquinamenti antropici ma direttamente dipendenti dalla composizione geologica della zona di tutto l'Appennino. La creazione di mappe geochemiche ha poi permesso di meglio osservare le distribuzioni degli elementi e delle dipendenze di questi dalle formazioni geologiche presenti. Si è potuta effettuare così una caratterizzazione geochemica della zona della valle del Bidente e della diga nello specifico individuando le dipendenze dei vari elementi dalle matrici litologiche e osservando graficamente punti a maggiore concentrazione. Si vede che l'andamento dei metalli all'interno del corpo di diga è strettamente dipendente dal substrato geologico e corrispondente con le concentrazioni rilevate nelle zone limitrofe senza evidenziare punti a concentrazione critica. La geochemica dei sedimenti del lago è quindi totalmente pertinente con l'uso al quale è destinata non evidenziando infatti nessun particolare inquinamento o anomalia. Per meglio completare lo studio geochemico e sulla qualità dei sedimenti si potrebbero in seguito compiere studi ecotossicologici sui microorganismi presenti per avere conoscenze ancora migliori sulla qualità del lago. A conclusione dello studio si può quindi ritenere la zona del lago di Ridracoli adatta all'immagazzinamento e alla distribuzione di acqua potabile non presentando i dati particolari criticità.

6 Bibliografia

- Abdallah Mohamed, Gad Darwish. *Geochemistry of high dam lake sediment, south Egypt. Implication for environmental significance*. International journal of sediment research 28 (2013) 544-559.
- Abdolmajid Muhammadi, Gholamhossein Akbari and Gholamreza Azizzian. *Suspended sediment concentration estimation using artificial neural networks and neural-fuzzy inference system case study: Karaj Dam*. Indian Journal of Science and Technology Vol. 5 No. 8 (August 2012).
- Abraham G.M.S , S.J. Parker. *Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki estuary, Auckland, New Zealand*. Environ Monit Assess 2008, 136: 227-231.
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D. *Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy)*. Journal of Geochemical Exploration, 93, 21–34. (2007)
- Albanese Stefano, Pietro Iavazzo, Paola Adamo, Annamaria Lima, Benedetto De Vivo. *Assessment of the environmental conditions of the Sarno river basin (south Italy): a stream sediment approach*. Environ Geochem Health (2013) 35:283–297
- Amorosi A., M. Guermandi, N. Marchi, I. Sammartino. *Contribution of soil to geochemical mapping. The pedogeochemical map of the Emilia Romagna plain*. Regione Emilia Romagna, 2012
- Amorosi A, L. Billi, M. Guermandi, N. Marchi, I. Sammartino. *Le analisi dei suoli per la realizzazione della carta pedogeochimica*. 2010
- Andrenelli M.C,V. Fiori, S. Pellegrini. *Soil particle-size analysis up to 250 μ m by X-ray granulometer: Device set-up and regressions for data conversion into pipette-equivalent values*. Geoderma 192 (2013) 380–393
- Bonizzoni Letizia, Valentina Brunello and Simone Caglio. *Scientific analyses beyond the excavation: studies for a non invasive preliminary approach*. Periodico di Mineralogia (2013), 82, 3, 477-487

- Baciocchi R, G. Costa, D. Zingaretti. *Criteri di qualità dei sedimenti*. ISPRA 2008
- Ball D. F. *Loss-on-ignition as an estimate of organic soils matter and organic carbon in non-calcareous*. (The Nature Conservancy, Bangor, Wales)
- Bazzoffi Paolo, Adriano Bassignani. *Monitoraggio batimetrico stratigrafico metodologia di rilievo diretto dello spessore dei sedimenti negli invasi per mezzo di subbottom profiler*.
- Bengtsson L. e Enell M, *Chemical analysis in B.E Berglund (ED)*. Handbook of holocene palaeology and palaeohydrology, 1986
- Benini A., E. Farabegoli, L. Martelli, P. Severi. *Stratigrafia e paleogeografia del gruppo di S.Sofia*. Mem Desc Carte Geol d'It 1991
- Bonetta Giovanni Pietro, Manuel Bonuomo, Roberta Pellegrini. *Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturali nell'ambito della bonifica dei siti contaminati*. 2003
- Branca M.E., C. Calderoni, V. Petrone. *Geochimica dei sedimenti*.
- Burton Gallen Kr. *Sediment quality criteria in use around the world*. Limnology 2002, 3, 65-75
- Calanchi Natale, Enrico Dinelli, Federico Lucchini, Alceo Mordenti. *Chemostratigraphy of late quaternary sediments from lake Albano and central Adriatic sea core*. Men Ist ital Idrobiol 55, 247-263. 1996
- Calice Nicoletta. *Proposta per la valutazione dello stato qualitativo dei sedimenti fluviali*. ISPRA
- Canci Roberto M., Michele Bianche Elisa Gadò. *Evoluzione temporale della sedimentazione di elementi inorganici nei piccoli laghi interni al centro comune di ricerca di ISPRA*. 2003
- Chapman P.M., Mann G. S. *Sediment quality value (SQVs) and ecological risk assessment (ERA)*. Marine pollution bulletin 38, 339-344, 1999

- Coker, E Howard, Hotchkiss, Rollin H, Johnson, Dennis. *A Conversion of a Missouri river dam and reservoir to a sustainable system: sediment*. Journal of the American Water Resources Association; Aug 2009
- Cornamusini G, L.Martelli, P. Conti, P. Pieruccini, A. Benini, F. Bonciani, I. Callegari, L. Carmignani. *Note illustrative della carta geologica d'Italia a scala 1:50000, foglio 366 Mercato Saraceno*.
- Corsini Stefano, Fulvio Onorati, David Pellegrini. *Manuale per la movimentazione di sedimenti marini*. APAT 2006
- Corticelli S, M.L. Garberi, M.C. Mariani. *Uso del suolo 2008*. Documentazione Servizio Sviluppo dell'Amministrazione Digitale e Sistemi Informativi Geografici Edizione settembre 2010.
- Costantini Edoardo A.C.. *Metodi di valutazione dei suoli e delle terre*. 2006
- Cremonini G, P. Antolini, G. Piali. *Carta geologica d'Italia scala 1:50000 foglio 254 Modigliana*. 2001
- Dagnino Alessandro. *Criteri di qualità dei sedimenti: analisi sito specifiche*. ISPRA 2011
- Dean. *Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rock by loss on ignition: comparison with other models*. Journal of sedimentary petrology, 1974
- Demetriades A, S. Pirc, W. De Vos, R.T. Ottesen, S. Reeder, P.J. O'Connor, M. Bidovec, B. De Vivo. *Distribution of element in floodplain sediment*.
- De Marchi Marco. *Conoscere un lago*.
- De Vivo Benedetto, Maria Anna Bove, Annamaria Lima, Stefano Albanese, Domenico Cicchella, Giuseppe Grezzi, Pietro Frizzi, Giuseppe Sabatini, Antonello Di Lella, Giuseppe Protano, Lorenzo Raccagni, Francesco Riccobono. *Atlante Geochimico-Ambientale d'Italia*. 2009
- De Vivo B., E.L. Ander, M. Bidovec, A. Lima, S. Pirc, S. Reeder, U. Siewers, B. Smith. *Distribution of elements in stream water*.

- De Vivo Benedetto, Annamaria Lima, Friederic R. Siegel. *Geochimica Ambientale. Metalli potenzialmente tossici*. Capitolo 6 2004
- De Vos W., M.J. Batista, S. Pirc, P.J. O'Connor, A. Demetriades, T. Tarvainen, R. Salminen, S. Reeder, I. Salpeteur, V. Gregorauskiene. *Distribution of elements in stream sediment*.
- De Vos W., T. Tarvainen. *Geochemical Atlas of Europe part2*. 2006
- Di Silvio G.. *Sediment management*. 2012
- Dinelli Enrico, Federico Lucchini. *Sediment supply to the Adriatic sea basin from the italian rivers: geochemical features and environmental constraints*. Giornale di geologia, vol 61, 1999, 121-132
- Dinelli Enrico. *Stream sediments and stream water as traces of the environmental impact of sulphur mine wastes (Savio valley, Romagna-Marche Apennins, north central Italy)*. Miner petrogr Acta 1995
- Fanelli Mario, Michele Fanelli, Carlo Niccolai. *La creazione di riserve idriche tramite sbarramenti: implicazioni ambientali e finanziarie*.
- Fox, Garey A; Metla, Roopa. *Soil Property Analysis using Principal Components Analysis, Soil Line, and Regression Models*. Soil Science Society of America Journal; Nov/Dec 2005; 69, 6; ProQuest Earth Science Collection pg. 1782
- Kalp Z. Go.. *Engineering characteristics of sand-clay mixtures used for clay cores of earth-fill dams*. Clay Minerals, (2009) 44, 319–326
- Galassi e Provini. *Metalli pesanti e microinquinanti organici nei sedimenti e negli organismi del Po*. 1993
- Giandon Paolo, Adriano Garlato, Francesca Ragazzi. *Assessing background values of metals and metalloids in soil of the Veneto region*. ARPA 2012
- Giandon Paolo. *Aspetti ambientali delle operazioni di rilascio dei sedimenti*. ARPAV
- Gigante Giovanni E., Stefano Ridolfi. *La tecnica della fluorescenza a raggi X*.

- Gonelli Vincenzo, Antonio Zoccola, Fabio Norcini. *Contributo alla conoscenza della flora pteridologica del parco nazionale delle Foreste Casentinesi, Monte Falterona e Campigna*. Quaderno studi e notizie di storia naturale della romagna 2001
- Grandori R., A. Lembo-Fazio , and R. RibacchP. *Excavation of the Ridracoli Hydraulic Tunnels Using a Double-Shield TBM*. Rock Mechanics and Rock Engineering 23, 141–165 (1990)
- Guermandi Marina, Francesca Staffilani. *Carta dell'erosione idrica a supporto dell'applicazione e valutazione dell'efficacia delle azioni del PSR 2007-2013 in Emilia-Romagna*. 2006
- Guermandi Marina, Francesca Staffilani. *Carta del rischio di erosione idrica e gravitative e relazione metodologica*. Regione Emilia Romagna 2006
- Harm Gabriele. *Sediment management and reservoir flushing in Austria*. Seehydropower
- Heiri Oliver, André F. Lotter, Gerry Lemcke. *Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of Paleolimnology 25: 101–110, 2001.
- Hedges et Stern. *Carbon and nitrogen determination of carbonate containing solid*. Limnol Oceanogr 29, 1984.
- Hem John D.. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 1985
- Kalnicky Dennis J., Raj Singhvi. *Field portable XRF analysis of environmental samples*. Journal of Hazardous Materials 83 (2001) 93–122
- Lacurt Gloria, Lluís Camarero. *Characterization of lake sediments extraction method of elements soluble in aqua regia*.
- Lancianese V, E. Dinelli. *Nature and provenance of stream sediment on Marnoso Arenacea Formation (northern Apennines): interference from geochemistry*. Congresso geosed 2013

- Lancianese V, E. Dinelli. *Regional geochemical mapping at high density sampling various criteria in rapresentation of Romagna Apennines Northern Italy.*
- Langmur Donald. *Aqueous environmental Geochemistry.* 1997
- Lattanzi Ernestina. *Standard di qualità dei sedimenti nelle acque interne: approccio dei coefficienti di partizione.* ISPRA 2009
- Lick Wilbert. *Sediment and contaminant transport in surface water.* 2009
- Lima, A., De Vivo, B., Cicchella, D., Cortini, M., & Albanese, S. *Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: An application on regional stream sediments of Campania region (Italy).* Applied Geochemistry, 18, 1853–1865. (2003).
- Long E.R. and MacDonald D. *Recommended used of empirically derived, sediment quality giudelines for marine and estuarine ecosystem.* Human and ecological risk assessment. 1998
- MacDonald Donald, R. Scott Carr, Fred D. Calder, Edward R. Long, Christopher G. Ingersoll. *Development and evaluation of sediment quality giude-lines.* Ecotoxicology 5, 253-278, 1996
- Maistri Alberto. *Scenari operativi. Progetti di gestione degli invasi artificiali.* ISPRA 2012
- Malandrino M., O. Abollino, A. Giacomino, E. Mentasti, M. Aceto, R. Barberis. *Caratterizzazione della mobilità di metalli in suoli contaminati mediante estrazione sequenziale.* Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino.
- Mann Kristofer C., John A. Peck, Maia C. Peck. *Assessing dam pool sediment for understanding past, present and future watershed dynamics: an example from the Cuyahoea river, Ohio.* Anthopocene 2 2013 , 76-88
- Marcaccio Marco, Antonio Molinari, Laura Guadagnini, Alberto Guadagnini, Addolorata Palumbo, Immacolata Pellegrino. *Valori di fondo naturale*

e valori soglia di specie chimiche potenzialmente contaminanti per l'individuazione dello stato chimico dell'acqua sotterranea in emilia Romagna. 2012

- Marchetti. *Ecologia applicata*. 1993
- Marini Luigi. *Il ciclo idrogeologico e l'iterazione acqua-roccia*.
- Martelli L, R. Camassi, R. Catanzariti, E. Fornaciari, L. Peruzzi, E. Spadafora. *Note illustrative della carta geologica d'Italia a scala 1:50000 foglio 265, Bagno di Romagna*. 2005
- Mascazzini Gianfranco. *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale*. APAT 2006.
- Matschullat J, Rottenstain C. Reimann. *Geochemical background. Can we calculate it*. Environmental geology 39, 9, 2000
- Merkel Broder J., Britta Planer Friedrich. *Groundwater Geochemistry*. 2005
- Milliman et Syvitske. *Geomorphic tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers*. Woods hole oceanographic institution. 1992
- Morgantini Nicola, Luca Peruzzi. *La caratterizzazione dei sedimenti*. ARPA Umbria - Dipartimento Provinciale di Perugia, 2010
- Muro Paola. *Impatto ambientale delle opere di sbarramento idrauliche*. 1998
- Mutti and Normark. *Comparing example of modern and acient turbidites system: problem and concept*. 1987
- Oberti G., F. Bavestrello, P. P. Rossi. *Rock Mechanics Investigations, Design and Construction of the Ridracoli Dam*. Rock Mechanics and Rock Engineering 19, 113–142 (1986)
- Palma P., L. Ledo, S. Soares, I.R. barbosa, P. Alverenga. *Spatial and temporal varibility of the water and sediment quality in the Alqueva reservoir (Guediana basin, southern Portugal)*. Science of the total environment 470-471 2014

- Pascarella Fabio. *Criteri e metodologie per la caratterizzazione dei sedimenti*. ISPRA 2008
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L. *Environmental geochemistry at the global scale*. Applied Geochemistry, 16, 1291–1308 (2001).
- Plesi Graziano. *L'appennino settentrionale: processi e tempi di formazione di una catena montuosa*.
- Plant J.A., A. Whittaker, A. Demetriades, B. De Vivo, J. Lexa. *The geological and tectonic framework of europe*.
- Piccinelli F.G, M. Mucciarelli, P. Federici D. Albarello. *The Microseismic Network of the Ridracoli Dam, North Italy: Data and Interpretations*. PAGEOPH, Vol. 145, No. 1 (1995)
- Preziosi Elisabetta, Emanuele Romano, Stefano Polesello. *Earlt-warning systems for emergencies in water supply*. Environmental Engineering and Management Journal November 2013.
- Puppi Giovanna. *I paesaggi vegetali dell'Appennino emiliano romagnolo: esempi di paesaggi collinari*.
- Rinaldi Massimo, Franceso Comiti, Martina Bussettini. *Aspetti geomorfologici relativi alla presenza di sbarramenti e alla gestione degli invasi*. ISPRA 2011
- Romano Elena, Giulio Sesto. *Criteri di campionamento e procedure di caratterizzazione dei sedimenti*. ISPRA
- Roveri M, V. Manzi, F.R. Lucchi, S. Rogledi. *Sedimentary and tectonics evolution of the Vena del Gesso basin (northern Apennines, Italy): implication for the onset of the messinian salinity crisis*. 2003
- Ruach A.C.. *Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, new south Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality giudelines*. Marine envionmental research 59, 2005, 453-472

- Rubio B, M.A. Nombela, F. Vilas. *Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution*. Marine pollution Bulletin, vol 40, n 11, 968-980, 2000
- Saccardo Italo, Alessandr Vianello, Matteo Cesca. *Il progetto europeo see-hydropower e la gestione dei sedimenti nei serbatoi idroelettrici*. ISPRA 2012
- Sandstrom H., S. Reeder, A. Bartha, M. Birke, F. Berge , B. Davidsen, A. Grimstvedt, M-L. Hagel-Brunnström, W. Kantor, E. Kallio, G. Klaver, P. Lucivjansky, D. Mackovych, H. Mjartanova, B. van Os, P. Paslawski, E. Popiolek, U. Siewers, Zs. Varga-Barna, E. van Vilsteren, and M. Odegard *Sample preparation and analysis*.
- Santiago S., R.L. Thomas, G. Larbaigt, C. Corvi, D. Rossel, J. Tarradellas, D.J. Gregor, J. McCarthy, J.P. Vernet. *Nutrient heavy metal and organic pollutants composition of suspended and bed sediment in the Rone river*. Aquatic sciences 1994
- Scanu Gabriella. *Monitoraggio delle acque lacustri. Decreto 14 aprile 2009*. Ministero dell'ambiente e tutela del territorio e del mare. 2010
- Serano F, A. Sahuquillo, M. Bianchi, H. Muntau. *Valutazione della mobilità di alcuni metalli nei sedimenti del lago di Montorfano (Como)*. 2000
- Signa Geraldina, Marcella Leonardi, Alessia D'Agata, Alessandro Bergamasco. *Relazione tra contenuto di materia organica, carbonio organico e granulometria nei sedimenti di aree di transizione*. Associazione italiana oceanologia Limnologia 19, 465-476. 2008
- Skovgaard Henning Jensen and Frede Ostergaard Andersen. *Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes*. Limnol. Oceanogr., 3731, 1992, VT-589 .
- Talling P.J. G. Malgesini, E.J. Sumner, L.A. Amy, F. Felletti, G. Blackburn, C. Nutt, C. Wilcox, I.C. Harding, and S. Akbari. *Planform geometry, stacking pattern, and extrabasinal origin of low strength and intermediate strength cohesive debris flow deposits in the Marnoso-arenacea Formation, Italy*. Geosphere, 2012

- Talling Peter J., Lawrence A. Amy, Russell B. Wynn, Graham Blackbourn Oliver Gibson. *Evolution of turbidity currents deduced from extensive thin turbidites: Marnoso Arenacea Formation (Miocene), Italian Apennines*. Journal of Sedimentary Research, 2007, v. 77, 172–196
- Tarabbia Emanuela. *Le analisi chimiche del suolo: uno strumento indispensabile per un'agricoltura di qualità*.
- Tinterri Roberto, Pierre Muzzi Magalhaes. *Synsedimentary structural control on foredeep turbidites: An example from Miocene Marnoso-arenacea Formation, Northern Apennines, Italy*. Marine and Petroleum Geology 28 (2011) 629–657
- Thomas Robert B.. *Monitoring baseline suspended sediment in forested basins: the effect of sampling on suspended sediment rating curves*. Hydrological Sciences Journal 33, 510. 1988
- Thompson Michael. *CHNS Elemental Analysers Analytical Methods*. Committee AMCTB No 29 April 2008
- Viciani Daniele, Nevio Agostini. *La carta della vegetazione del parco nazionale delle Foreste Casentinesi, Monte Falterona e Campigna (Appennino Tosco-Romagnolo)*. Quaderno di Studi e Notizie di Storia Naturale della Romagna 27: 97–134 dicembre 2008
- Vignati Davide, Michel Pardosa, Jerhome Diserensa, Giancarlo Ugazib, Richard Thomasa, Janusz Dominik. *Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions*. Water Research 37 (2003) 2847–2864
- Wartel Stanislav, Jean Paul Barusseau, Luc Cornard. *Improvement of grain size analyses using the automated sedigraph 5100*.
- Webb Paul A. *The perseverance of the sedigraph method of particle sizing*.
- Westrich Bernhar, Ulrich Forstner. *Sediment dynamics and pollutant mobility in river*. 2007
- Zanzucchi Giorgio. *Introduzione alla geologia dell'Emilia-Romagna*. 1999

- Zuffa G.G. *Hybrid arenites their composition ad classification*. Journal of sedimentary petrology 50, 21-30. 1980
- APAT. *Atlante delle opere di sistemazione fluviale*. 2003
- APAT. *Proposta di guida tecnica su metodi di analisi dei suoli contaminati*. 2003
- APAT. *Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati*. 2006
- APAT. *Caratterizzazione dei sedimenti: gli ecosistemi e i sedimenti. Linee guida protocolli operativi*.
- ARPA Emilia Romagna. *Annuario dati ambientali 2010, acqua*.
- Consorzio acque per la provincia di Forlì e Ravenna. *L'Acquedotto della Romagna*. 1991
- Corpo forestale dello stato. *Riserva di Sasso Fratino*.
- Hera. *Il ciclo idrico, materiale di approfondimento. Capitolo acqua, uomo e territorio*.
- ISPRA. *Standard di qualità di sedimenti fluviali e lacustri. Criteri e proposte*. 2011
- ISPRA. *Il consumo di suolo in Italia*. 2014
- ISPRA. *Proposta per la valutazione dello stato qualitativo dei sedimenti fluviali nel sito di interesse nazionale Fiume Saline ed Alento*. 2009
- Regione Emilia Romagna. *Carta del C organico immagazzinato nei suoli dell'Appennino emiliano romagnolo (0-30cm)*. 2010
- Regione Emilia Romagna. *Carta del C organico immagazzinato nei suoli dell'Appennino emiliano romagnolo (0-100cm)*. 2010
- Regione Emilia-Romagna. *Qualità del suolo*. 2009
- Regione Emilia-Romagna. *Carta dei suoli della pianura e di parte della collina emiliano-romagnola in scala 1:50000*. 2012

- Regione Emilia-Romagna. *Gli habitat di interesse comunitario segnalati in Emilia-Romagna*. 2007
- ReteNatura 2000. *Sito di importanza comunitario e sone a protezione speciale. Sito IT4080001*.
- Romagna Acque Società delle Fonti. *Bilancio di sostenibilità 2012*.

Sitografia

- www.arpa.it
- www.romagnaacque.it
- www.ridracoli.it
- www.parcoforestecasentinesi.it
- ambiente.ragione.emilia-romagna.it
- www.pmc.minaambiente.it
- www.ispra.it
- www.retenatura2000.it
- geo.regione.emilia-romagna.it
- geoportale.regione.emilia-romagna.it
- www.appenninoromagnolo.it
- www.atlantide.net
- www.progettodighe.it
- www.anpa.ctn
- weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare va al mio relatore e professore Enrico Dinelli per la sua disponibilità e collaborazione.

Volevo ringraziare il personale di RomagnaAcque che mi ha permesso l'accesso alla diga e messo a disposizione i mezzi idonei per il campionamento, e i tecnici che mi hanno accompagnato in barca e aiutato nella fase di prelievo dei sedimenti.

Un ringraziamento a coloro che si sono prestati ad accompagnarmi per aiutarmi a effettuare i campionamenti nella vallata bidentina.

Volevo ringraziare i tecnici di laboratorio che mi hanno seguito nelle analisi.

Grazie agli amici che mi hanno supportata e sopportata per la realizzazione di questo elaborato.

Un ringraziamento ai miei genitori che sono sempre stati presenti nel corso di questi anni sostenendomi e supportandomi.

Grazie.

Allegato 1

[illegible]

Allegato 2

	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sc	V	Zn	Zr
SiO2	0.70256		0.80309	0.60576	-0.3357	0.56846	-0.91686	0.54138	0.77174	0.63057	0.349	0.31733	0.4133	0.71537	0.65762	0.033584	0.63913	0.36888	0.71724	0.29626	0.70672	0.5758	-0.45435	-0.89184	0.44527	0.76511	0.12809
TiO2	0.70256		0.90064	0.92905	-0.19724	0.80113	-0.82144	0.101888	0.90676	0.62151	0.30456	0.19306	0.70812	0.98766	0.90058	0.35879	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	-0.45435	-0.89184	0.44527	0.76511	0.12809
Al2O3	0.80309	0.90064		0.74976	-0.20119	0.76843	-0.8887	0.15414	0.94465	0.60512	0.32972	0.22663	0.65919	0.91477	0.90089	0.40605	0.59879	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	-0.45435	-0.89184	0.44527	0.76511
Fe2O3	0.60576	0.92905	0.74976		-0.22586	0.73145	-0.72905	0.1519	0.94465	0.60512	0.32972	0.22663	0.65919	0.91477	0.90089	0.40605	0.59879	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	-0.45435	-0.89184	0.44527	0.76511
MnO	0.3357	-0.19724	-0.20119	-0.22586		0.73145	-0.72905	0.1519	0.94465	0.60512	0.32972	0.22663	0.65919	0.91477	0.90089	0.40605	0.59879	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	0.83691	0.65622	-0.45435	-0.89184	0.44527	0.76511
MgO	0.56846	0.80113	0.76843	0.73145	-0.09551		-0.6978	0.046766	0.78268	0.4567	0.24974	0.25698	0.56018	0.77154	0.7759	0.35592	0.71942	0.63409	0.7258	0.50279	0.52208	0.62243	-0.30867	-0.66884	0.65919	0.64761	0.33153
CaO	0.54138	-0.82144	-0.8887	-0.72905	0.14551	-0.6978		-0.32694	-0.88153	-0.65174	-0.37552	-0.28545	-0.55445	-0.88885	-0.81109	-0.20296	-0.53705	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725	-0.86725
Na2O	0.91686	0.01888	0.15414	0.046766	-0.32494	-0.6978	0.046766		0.10288	0.094659	0.058024	0.12094	-0.05949	0.058122	-0.09748	-0.30756	-0.24713	-0.15334	0.001173	-0.15801	0.034962	0.033462	-0.10974	-0.37308	-0.25982	0.056529	0.04786
K2O	0.54138	-0.01888	0.15414	0.046766	-0.32494	-0.6978	0.046766	0.10288		0.55815	0.26415	0.22773	0.33189	0.62701	0.89478	0.42682	0.78775	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323
P2O5	0.63057	0.92905	0.94465	0.78947	-0.2535	0.78268	0.88153	0.10288	0.55815		0.30773	0.19716	0.33189	0.62701	0.89478	0.42682	0.78775	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323	0.84323
As	0.349	0.30456	0.32972	0.29984	-0.05846	0.4567	0.37552	0.058024	0.26415	0.30773		0.18072	0.062467	0.31503	0.32987	-0.03843	0.26644	0.15588	0.29607	0.15718	0.22844	0.21169	-0.15099	-0.36973	0.28724	0.36673	0.37875
Ba	0.31733	0.41335	0.22663	0.47857	0.09246	0.25698	-0.2545	-0.05849	0.26415	0.30773	0.18072		0.042867	0.1767	0.20264	0.20566	0.58904	0.30231	0.10582	0.22954	0.12273	0.0478	0.065928	0.04538	-0.28572	0.29146	0.27842
Ce	0.4133	0.70817	0.65919	0.60724	0.032311	0.56018	-0.55445	-0.05849	0.26415	0.30773	0.18072	0.042867		0.1767	0.20264	0.20566	0.58904	0.30231	0.10582	0.22954	0.12273	0.0478	0.065928	0.04538	-0.28572	0.29146	0.27842
Co	0.71537	0.85236	0.91477	0.91765	-0.25353	0.77154	-0.86885	0.005122	0.90512	0.62701	0.33189	0.33503	0.17567	0.72902	0.69984	0.52066	0.58904	0.30231	0.10582	0.22954	0.12273	0.0478	0.065928	0.04538	-0.28572	0.29146	0.27842
Cr	0.65282	0.90089	0.90089	0.80656	-0.2586	0.7759	-0.81109	-0.09748	0.89478	0.5474	0.33897	0.20264	0.69984	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743	0.93743
Cu	0.03584	0.3957	0.40605	0.29714	0.07654	0.35592	-0.20296	-0.30756	0.24713	0.10931	-0.03843	-0.24584	0.52066	0.47842	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344
Ga	0.69113	0.83312	0.69879	0.88689	0.71942	0.47857	0.10931	0.20296	0.30756	0.24713	0.10931	-0.03843	-0.24584	0.52066	0.47842	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344	0.51344
La	0.36868	0.69631	0.66732	0.62447	-0.09066	0.63409	-0.53705	0.15334	0.66367	0.34344	0.15588	0.10582	0.54372	0.66137	0.71099	0.46154	0.56476	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517	0.62517
Nb	0.71724	0.89205	0.8369	0.84708	-0.35156	0.7258	-0.86725	0.001173	0.86742	0.59839	0.29607	0.22954	0.69788	0.88493	0.8718	0.37195	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312	0.39312
Ni	0.29626	0.563	0.65622	0.42008	0.09639	0.50279	-0.43624	0.15801	0.63096	0.15769	0.1718	-0.12273	0.69724	0.77158	0.76189	0.64029	0.32444	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784
Pb	0.70672	0.69151	0.72914	0.7028	-0.50015	0.22208	-0.76893	0.034962	0.70281	0.80143	0.22844	0.0478	0.49206	0.77158	0.72543	0.2562	0.58739	0.32444	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784	0.54784
Rb	0.5758	0.76006	0.83393	0.59434	-0.06541	0.56434	-0.71961	0.033462	0.84323	0.32293	0.21169	0.058928	0.76426	0.8334	0.8158	0.50341	0.55639	0.42184	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606	0.7606
S	-0.46435	-0.37907	-0.47513	-0.3604	0.13166	-0.30687	0.40036	-0.10974	-0.49197	-0.36963	-0.15099	0.004538	-0.26824	-0.47834	-0.45433	-0.01866	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828	-0.26828
Sc	-0.89184	-0.77212	-0.8536	-0.65177	0.3474	-0.66884	0.59001	-0.37308	-0.86455	-0.52859	-0.36973	-0.28572	-0.51421	-0.81896	-0.76729	-0.17745	-0.73954	-0.45016	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754	-0.80754
V	0.44527	0.83557	0.78388	0.77942	-0.00211	0.65919	-0.61082	0.25582	0.65609	0.71103	0.28724	0.29146	0.66136	0.80681	0.8886	0.52739	0.51049	0.65649	0.7604	0.9078	0.50168	0.81313	0.74289	-0.33942	-0.54559	0.77079	0.77079
Zn	0.12809	0.39382	0.37377	0.26192	0.24689	0.33153	-0.25976	0.047786	0.37465	0.0562	0.074987	0.13883	0.45934	0.37557	0.41146	0.5851	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452	0.2452
Zr	0.79147	0.63759	0.65127	0.6356	-0.38837	0.43786	-0.75921	0.27672	0.59445	0.83399	0.37875	0.33484	0.35347	0.61224	0.5685	-0.11118	0.65603	0.28926	0.6915	0.52931	0.7829	0.43866	-0.43716	-0.65258	0.44351	0.81049	0.001358